

Министерство образования и науки Российской Федерации

УДК
ГРНТИ
Инв. №

УТВЕРЖДЕНО:
Исполнитель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»
От имени Руководителя организации _____/Иванов А.О./ М.П.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ОТЧЕТ

о выполнении 4 этапа Государственного контракта
№ 16.740.11.0585 от 30 мая 2011 г.

Исполнитель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»
Программа (мероприятие): Федеральная целевая программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг., в рамках реализации мероприятия № 1.3.1 Проведение научных исследований молодыми учеными - кандидатами наук.
Проект: Изучение методом сканирующей лазерной конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния процесса формирования в монокристаллах ниобата лития и танталата лития микро- и нанодоменных структур для повышения эффективности нелинейно-оптических устройств
Руководитель проекта: _____/Зеленовский Павел Сергеевич (подпись)

Екатеринбург
2012 г.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ИСПОЛНИТЕЛЕЙ
по Государственному контракту 16.740.11.0585 от 30 мая 2011 на выполнение
поисковых научно-исследовательских работ для государственных нужд

Организация-Исполнитель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»

Руководитель темы:

кандидат физико-
математических наук, без
ученого звания

_____ Зеленовский П. С.
подпись, дата

Исполнители темы:

без ученой степени, без
ученого звания

_____ Пряхина В. И.
подпись, дата

без ученой степени, без
ученого звания

_____ Небогатилов М. С.
подпись, дата

Реферат

Отчет 62 с., 7 ч., 22 рис., 1 табл., 7 источн., 0 прил.

Доменная структура, Ниобат лития, Доменная инженерия, Опто-электроника, Лазеры, Нелинейная оптика, Нанодомены, Комбинационное рассеяние света, Сканирующая электронная микроскопия

В отчете представлены результаты исследований, выполненных по 4 этапу Государственного контракта № 16.740.11.0585 "Изучение методом сканирующей лазерной конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния процесса формирования в монокристаллах ниобата лития и танталата лития микро- и нанодоменных структур для повышения эффективности нелинейно-оптических устройств" (шифр "2011-1.3.1-121-003") от 30 мая 2011 по направлению "Проведение научных исследований молодыми кандидатами наук в следующих областях:- физика конденсированных сред. Физическое материаловедение; - оптика. Лазерная физика и лазерные технологии; - радиофизика, акустика и электроника; - физика плазмы; - ядерная физика. Физика элементарных частиц и полей. Космология. Физика ускорителей и детекторов; - астрономия, астрофизика и исследования космического пространства" в рамках мероприятия 1.3.1 "Проведение научных исследований молодыми учеными - кандидатами наук.", мероприятия 1.3 "Проведение научных исследований молодыми учеными - кандидатами наук и целевыми аспирантами в научно-образовательных центрах", направления 1 "Стимулирование закрепления молодежи в сфере науки, образования и высоких технологий." федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 годы.

Цель работы - выявление основных закономерностей процесса формирования нанодоменных структур в монокристаллах ниобата лития и танталата лития, а также выработка рекомендаций по улучшению существующих методов создания прецизионных сегнетоэлектрических доменных структур.

Исследования распределения электрических полей в монокристаллах семейств ниобата лития и танталата лития проводились методами сканирующей лазерной конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния и сканирующей электронной микроскопии.

При выполнении работ использовалось оборудование Уральского центра коллективного пользования "Современные нанотехнологии" Института естественных наук Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина.

В ходе реализации отчетного этапа получены следующие основные результаты:

1. Проведены исследования влияния электрического поля на спектры комбинационного рассеяния монокристаллов семейства ниобата лития.
2. Показано, что однородное пирозлектрическое поле приводит к заметному смещению частот исследуемых спектральных линий в спектрах комбинационного рассеяния монокристаллов семейства ниобата лития.
3. Получены аналитические выражения, описывающие пространственное распределение компонент электрического поля вблизи полосовой заряженной доменной стенки.
4. Показано, что возможность визуализации методом СЛКМ-КР нанодоменных структур с шириной значительно меньшей, чем диаметр лазерного луча, обусловлена существованием широкой области распространения нескомпенсированного электрического поля вблизи доменных стенок.
5. Показано, что эффект изменения частот исследуемых линий комбинационного рассеяния определяется X-компонентой электрического поля, поскольку Z-компонента значительно быстрее спадает с увеличением расстояния от доменной стенки.
6. Методом сканирующей электронной микроскопии проведены исследования электрических полей вблизи нейтральных доменных стенок в периодически поляризованном монокристалле ниобата лития.
7. Показано, что остаточное деполяризующее поле вблизи нейтральных доменных стенок существует не только вблизи поверхности, но и в объеме кристалла, а также заметно влияет на пространственное распределение инжектируемого заряда, перераспределяя его внутри доменных границ.
8. По результатам исследований четырех этапов: 1) опубликована 1 статья, 2) принята в печать 1 статья, 3) представлены 9 докладов на 4х международных конференциях.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1	ВВЕДЕНИЕ.....	6
ЭТАП 4. ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ В		
МОНОКРИСТАЛЛАХ СЕМЕЙСТВ НИОБАТА ЛИТИЯ И ТАНТАЛАТА ЛИТИЯ		
2	ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА СПЕКТРЫ	
	КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ	9
2.1	Исследуемые монокристаллы семейств ниобата лития	9
2.2	Методика изучения воздействия пироэлектрического поля на спектры комбинационного рассеяния	10
2.3	Исследование влияния пироэлектрического поля на спектры комбинационного рассеяния ...	12
2.4	Краткие выводы.....	19
3	РАСЧЕТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ ВБЛИЗИ	
	ДОМЕННЫХ СТЕНОК.....	20
3.1	Физическая модель нанодоменного луча, образовавшегося в результате импульсного нагрева поверхности ниобата лития.....	20
3.2	Расчёт пространственного распределения электрического поля	22
3.3	Анализ полученных результатов	25
3.4	Краткие выводы.....	27
4	ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ ВБЛИЗИ ДОМЕННЫХ	
	СТЕНОК МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ	28
4.1	Исследуемые образцы монокристаллов ниобата лития	28
4.2	Методика исследования электрических полей методом СЭМ	29
4.3	Исследование электрических полей вблизи периодической доменной структуры в монокристаллах ниобата лития	30
4.4	Краткие выводы.....	38
5	ПУБЛИКАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ	39
5.1	Статьи в научных рецензируемых журналах	39
5.2	Тезисы докладов на научных конференциях.....	46
6	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	60
7	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	62

1 ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время продолжается активное развитие доменной инженерии – отрасли науки, занимающейся разработкой методов создания в сегнетоэлектрических кристаллах стабильных доменных структур с определенной геометрией для применения в различных устройствах. Особые успехи достигнуты в создании доменных структур с микронными периодами и заданными геометрическими параметрами в сегнетоэлектрических нелинейно-оптических кристаллах. Модификация монокристаллов ниобата лития (LiNbO_3 , LN) и танталата лития (LiTaO_3 , LT) за счет создания доменных структур с субмикронными периодами позволит создать качественно новые нелинейно-оптические устройства с улучшенными характеристиками, в частности дешевые когерентные источники света, использующие преобразование частоты лазерного излучения. Создание востребованных рынком удобных надежных и недорогих источников излучения позволит заменить крупногабаритные и чрезвычайно дорогие лазеры на свободных электронах и открывает возможности для их широкого применения как в биологии и медицине, так и в телекоммуникационных системах.

Первые успехи в реализации этих технологий открыли путь к разработке широкого класса когерентных источников света, основанных на явлении фазового квазисинхронизма. Наибольшие успехи достигнуты в получении монокристаллов LN с периодической доменной структурой (PPLN), которые обладают большими значениями электрооптических и нелинейно-оптических коэффициентов и, несомненно, являются наиболее подходящими материалами для подобных применений.

Основным используемым методом формирования прецизионных периодических микронных доменных структур является приложение электрического поля с помощью создаваемой литографией системы полосовых электродов. Для получения нанодоменных структур с малыми периодами этот метод не эффективен, поскольку не удастся преодолеть эффект уширения

доменов за пределы электродов, что не позволяет контролировать параметры доменной структуры и существенно ухудшает ее однородность. В настоящее время воспроизводимо получают доменные структуры с периодами более 4 мкм, а создавать субмикронные доменные структуры не удается.

Несмотря на технические трудности, переход в нанометровый диапазон периодов доменных структур представляется *чрезвычайно актуальным*, поскольку открывается возможность использования новых оптических эффектов, таких как параметрическая генерация света обратной волны, которая открывает новую эру оптических параметрических взаимодействий. В кристалле с периодом доменной структуры менее 3 мкм (для большей эффективности – менее микрона) стабильная по спектру и мощности параметрическая генерация света может быть получена без использования резонатора.

Разработка научных основ нанодоменной инженерии непосредственно связана с исследованием процесса формирования нанодоменных структур. Новый этап развития доменной инженерии требует *углубленного фундаментального исследования* эволюции доменной структуры с учетом определяющей роли электростатического взаимодействия между отдельными нанодоменами, приводящего к коррелированному зародышеобразованию и формированию самоорганизованных самоподобных доменных структур с фрактальной геометрией.

Кроме того, поскольку процесс переключения поляризации в сегнетоэлектриках под действием внешнего электрического поля может быть рассмотрен как аналог фазового перехода первого рода, исследование эволюции доменной структуры сегнетоэлектриков во внешнем электрическом поле является удобным экспериментальным методом изучения общих закономерностей кинетики фазовых превращений, что, несомненно, является *важной фундаментальной проблемой* современной физики конденсированного состояния. Особый интерес представляет изучение закономерностей протекания фазовых превращений в нанометровом масштабе в сильно неоднородных и сильно неравновесных условиях. В свою очередь, монокристаллы семейств

ва ниобата лития являются хорошими модельными объектами для такого рода исследований, поскольку они относятся к классу одноосных сегнетоэлектриков и обладают сравнительно простой доменной структурой, которая может быть легко визуализирована оптическими методами.

Метод сканирующей лазерной конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния (СЛКМ-КР), объединяющий аналитические возможности спектроскопии КР, и высокое пространственное разрешение конфокального микроскопа, является единственным неразрушающим методом исследования нанодоменных структур в объеме кристалла. Благодаря этому становится возможным получение трехмерных изображений нанодоменных структур и определение основных закономерностей взаимодействия и стадий роста нанодоменов. Эта информация исключительно важна для развития методов нанодоменной инженерии.

Таким образом, *основная цель* данной работы заключается в выявлении основных закономерностей процесса формирования нанодоменных структур в монокристаллах ниобата лития и танталата лития, а также в выработке рекомендаций по улучшению существующих методов создания прецизионных сегнетоэлектрических доменных структур.

Полученные результаты могут быть использованы для повышения эффективности таких нелинейно-оптических устройств, как источники излучения в области среднего ИК для информационно-измерительной техники, спектрально-селективные быстродействующие модуляторы для телекоммуникационной техники, преобразователи частоты оптического излучения и др.

ЭТАП 4. ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ В МОНОКРИСТАЛЛАХ СЕМЕЙСТВ НИОБАТА ЛИТИЯ И ТАНТАЛАТА ЛИТИЯ

2 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Для подтверждения предложенной на предыдущем этапе физической модели, описывающей смещение частот спектральных линий КР вблизи доменной стенки за счет влияния остаточного деполяризующего поля, необходимо провести непосредственные измерения спектров КР в однородном электрическом поле. Прямое приложение внешнего электрического поля, сопоставимого с величинами деполяризующих полей в LN, и одновременное измерение спектров КР сопряжено со значительными техническими трудностями, поэтому было исследовано влияние однородного пьезоэлектрического поля, возникающего в кристалле в результате нагрева образца.

2.1 Исследуемые монокристаллы семейства ниобата лития

Исследование влияния пьезоэлектрического поля на спектра КР проводилось в монокристаллах стехиометрического ниобата лития, конгруэнтного ниобата лития и ниобата лития, легированного оксидом магния, со свободными полярными поверхностями (без электродов).

Пластины стехиометрического ниобата лития (SLN) были изготовлены японской фирмой Oxide Corp., Japan, с использованием модифицированного метода Чохральского с использованием двойного тигля [1,2].

Исследуемые пластины конгруэнтного ниобата лития (CLN) были изготовлены фирмой Crystal Technology, CA, USA. Монокристаллы выращивались по методу Чохральского вытягиванием в направлении полярной оси.

Молярная доля лития в растворе составляла 48.5%. Пластины диаметром 75 мм и толщиной 0.5 мм вырезались перпендикулярно полярной оси Z.

Пластины ниобата лития, легированного магнием (MgO:LN), были изготовлены фирмами Crystal Technology, CA, USA и Yamaju Ceramics, Japan. При выращивании монокристаллов по методу Чохральского вытягиванием в направлении полярной оси в расплав добавлялось 5% MgO. Исследовались пластины толщиной 0.5 мм, вырезанные перпендикулярно полярной оси Z.

2.2 Методика изучения воздействия пьезоэлектрического поля на спектры комбинационного рассеяния

Для исследования воздействия пьезоэлектрического поля на спектры КР была собрана установка, состоящая из термостоллика Linkam THMS-600 под управлением термоконтроллера CI94, и спектрометра LabRam 010. Термостоллик Linkam THMS-600 позволяет изменять температуру образцов в диапазоне от -196 до 600°C, и поддерживать заданную температуру с точностью 0.1°C. Скорость нагрева ограничена диапазоном от 0.01 до 130°C/мин. Схема установки приведена на Рис. 1.

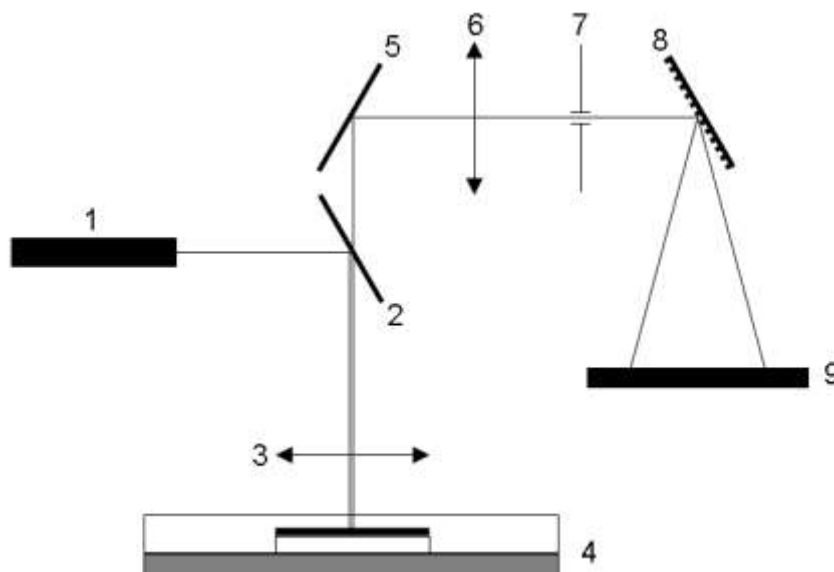


Рис. 1 Принципиальная схема установки для изучения влияния пьезоэлектрического поля на спектры комбинационного рассеяния. Обозначения: 1-лазер; 2-фильтр; 3-объектив; 4-термостоллик с образцом, закрепленный на моторизованном предметном столике; 5-зеркало; 6-линза; 7-конфокальное отверстие; 8-дифракционная решетка; 9-CCD камера.

Термостойлик с помещенным внутрь образцом закреплялся на поверхности моторизованного предметного столика, что обеспечивало возможность нагрева и одновременного прецизионного пространственного перемещения образца. Образец располагался на нагревательном элементе термостойлика и изолировался от окружающей среды при помощи специальной крышки с окном для наблюдения, закрытым кварцевым стеклом.

Фокусировка лазерного пучка осуществлялась сквозь кварцевое стекло при помощи объектива 50x ($NA=0.5$). Для получения относительно высокого временного разрешения метода конфокальное отверстие устанавливалось в положение с максимальным диаметром (1000 мкм). Время накопления сигнала КР составляло 0.5 с, а интервал между двумя последовательными актами измерений – 1 с.

Измерения спектров КР производились в конфигурации $Z(xx)Z$ в режиме точечного накопления спектров в одной точке на глубине около 1 мкм под поверхностью образца на протяжении всего времени эксперимента. Это позволило отслеживать временные изменения линий КР, связанные с релаксационными процессами, индуцированными повышением температуры образца.

Нагрев образца производился со скоростью 30°C/мин. Температура нагрева составляла 100°C. Заданная температура поддерживалась постоянной на протяжении всего времени измерений.

Для управления охлаждением использовалась система охлаждения жидким азотом LNP94/2, позволяющая развивать скорость охлаждения до 100°C/мин. В данной работе жидкий азот не использовался, а охлаждение производилось путем продувания термостойлика воздухом комнатной температуры на максимальной скорости.

Накопление спектров КР начиналось при комнатной температуре, продолжалось в течение всего цикла нагрева-охлаждения и проводилось в несколько стадий (Рис. 2). На первой стадии измерения спектров проводились при комнатной температуре, после чего начинался нагрев образца (стадия 2).

По достижении заданной температуры процесс накопления спектров продолжался в течение некоторого времени (стадия 3, 30-90 минут), а затем начиналось охлаждение (стадия 4). Общая продолжительность эксперимента 2-2.5 часа.

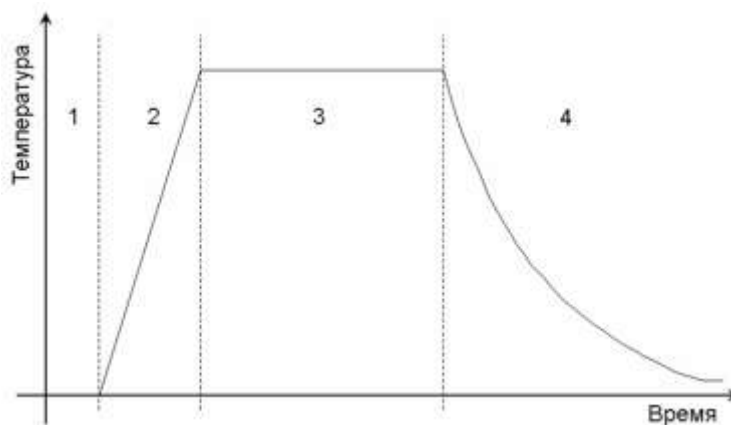


Рис. 2 Схема эксперимента по исследованию влияния пироэлектрического поля на спектры КР. Цифрами отмечены стадии эксперимента.

2.3 Исследование влияния пироэлектрического поля на спектры комбинационного рассеяния

Исследование релаксации пироэлектрического поля проводилось в монокристаллах SLN, CLN и MgO:LN со свободными полярными поверхностями (без электродов). Измерения спектров КР производились при температуре 100°C .

Нагрев образцов приводит к изменению величины спонтанной поляризации. В результате уменьшения деполяризующего поля нарушается существующий в равновесном состоянии баланс между концентрациями связанных и экранирующих зарядов. При этом образуется избыток экранирующих зарядов, благодаря которым во всем объеме образца возникает однородное пироэлектрическое поле.

Оценить величину пироэлектрического поля, возникающего при изменении температуры кристалла LN, можно следующим образом. Величина деполяризующего поля составляет

$$E_{dep} = \frac{P_s}{\varepsilon \varepsilon_0}, \quad (1)$$

где $P_s \approx 71 \text{ мкКл/см}^2$ – величина спонтанной поляризации кристалла CLN при температуре 25°C , $\varepsilon = 27$ – диэлектрическая проницаемость LN в полярном направлении, $\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ Ф/м}$ – электрическая постоянная. Известно, что величина спонтанной поляризации пропорциональна квадратному корню из разности температур фазового перехода T_C и заданной температуры T :

$$P_s \propto (T_C - T)^{\frac{1}{2}}. \quad (2)$$

Это выражение позволяет определить изменение величины спонтанной поляризации при нагреве образца. Так, при нагреве конгруэнтного кристалла LN до температуры 100°C спонтанная поляризация уменьшается на 1.35 мкКл/см^2 и составляет 69.65 мкКл/см^2 .

Без учета эффектов экранирования деполяризующего поля величину пироэлектрического поля можно оценить как разность между деполяризующими полями в кристалле LN при конечной и начальной температурах:

$$E_{pyr} = \frac{P_s(100^\circ\text{C}) - P_s(20^\circ\text{C})}{\varepsilon \varepsilon_0} = 5 \times 10^7 \text{ В/м}. \quad (3)$$

Влияние эффектов экранирования проявляется в том, что после нагрева образца концентрация избыточных экранирующих зарядов постепенно уменьшается, что приводит к релаксации пироэлектрического поля. Изменения частот спектральных линий $E(\text{TO}_1)$, $E(\text{TO}_8)$ и $A_1(\text{LO}_4)$ в процессе нагрева стехиометрического кристалла LN до температуры 100°C приведены на Рис. 3.

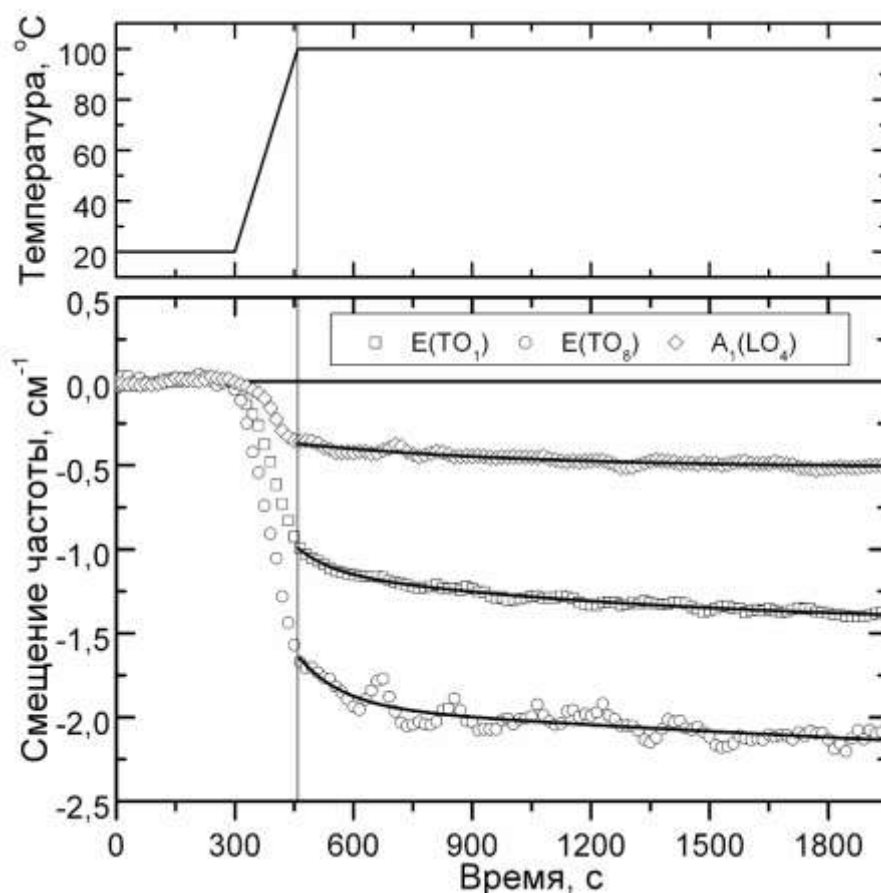


Рис. 3 Сдвиг частот спектральных линий $E(TO_1)$, $E(TO_8)$ и $A_1(LO_4)$ в процессе нагрева кристалла SLN до температуры 100°C . Экспериментальные точки аппроксимированы формулой (5).

В течение первых 300 секунд спектры КР измерялись при постоянной комнатной температуре (20°C). После этого кристалл нагревался до температуры 100°C , которая затем поддерживалась постоянной на протяжении всего времени измерений. Окончание нагрева отмечено на Рис. 3 вертикальной линией.

Из Рис. 3 видно, что с окончанием нагрева образца изменение частот исследуемых спектральных линий не прекратилось. В течение всего последующего времени измерений происходит постепенное уменьшение их частот. Этот эффект можно отнести за счет релаксации пирозлектрического поля, вызванной процессами объемного экранирования.

В общем случае, изменение частоты спектральной линии $\Delta\omega(t)$ при изменении температуры по заданному закону определяется как температурной, так и полевой зависимостью параметров кристаллической ячейки.

Уменьшение частоты $\Delta\omega_1(T(t))$ обусловлено расширением кристаллической решетки при нагреве кристалла и не изменяется со временем при постоянной температуре. Схематично процесс смещения частот спектральных линий изображен на Рис. 4. Сплошная линия на графике соответствует наблюдаемому смещению частоты, а штриховая – смещению частоты линии КР за счет теплового расширения кристаллической решетки.

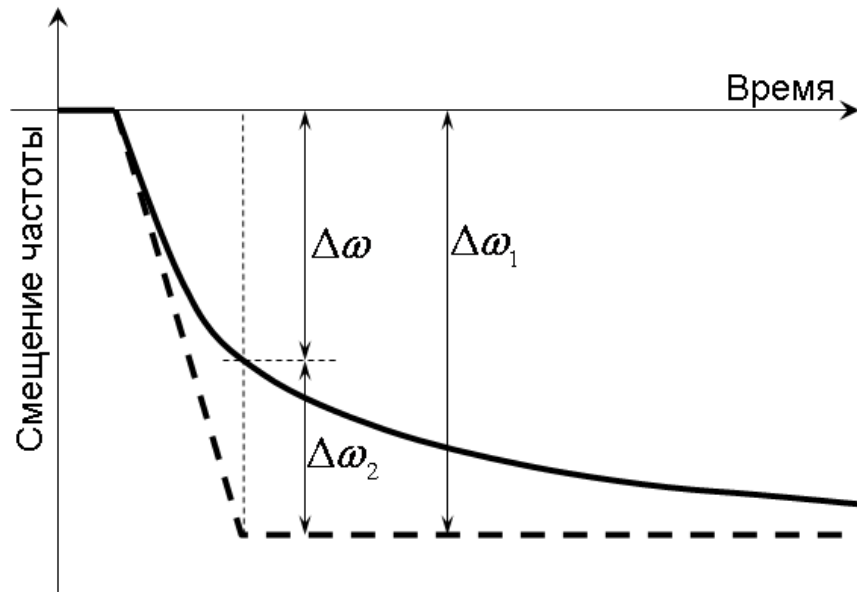


Рис. 4 Схема смещения частоты линии КР под действием пьезоэлектрического поля.

Возникающее при нагреве кристалла однородное пьезоэлектрическое поле приводит к увеличению частоты $\Delta\omega_2(E_{pyr}(t))$. Наблюдаемое смещение частоты спектральной линии определяется разностью

$$\Delta\omega(t) = \Delta\omega_1(T(t)) - \Delta\omega_2(E_{pyr}(t)). \quad (4)$$

Влияние процессов объемного экранирования проявляется в постепенном уменьшении пьезоэлектрического поля с течением времени – его релаксации. В связи с этим, вклад $\Delta\omega_2$ в общий сдвиг частоты линии, тоже уменьшается, а величина смещения $\Delta\omega$ стремится к $\Delta\omega_1$.

Известно, что экранирование деполяризующих полей представляет собой сложный процесс с участием нескольких конкурирующих механизмов, которые характеризуются существенно различающимися характерными постоянными времени релаксации. Показано, что для наиболее быстрых про-

цессов измеренные характерные времена релаксации остаточных деполяризующих полей составляют 500 мс в кристаллах SLN и ~900 мс в CLN [3]. В данном эксперименте невозможно зафиксировать релаксацию поля, связанную с такими быстрыми процессами экранирования, поскольку в течение секунды измеряется всего один спектр КР. Тем не менее, в кристаллах происходят и значительно более медленные процессы экранирования с характерными временами порядка нескольких минут, которые и были измерены в проведенном эксперименте.

Анализ релаксирующей части временной зависимости смещения частоты показал, что релаксация частот спектральных линий может быть описана при помощи биэкспоненциальной функции:

$$\Delta\omega = \Delta\omega_1 + C_1 \cdot \exp\left[-\frac{t}{\tau_1}\right] + C_2 \cdot \exp\left[-\frac{t}{\tau_2}\right]. \quad (5)$$

Здесь первое слагаемое описывает изменение частот спектральных линий за счет теплового расширения кристалла, а второе и третье – смещение частот под действием релаксирующего пироэлектрического поля. Полученные значения $\Delta\omega_1$ и постоянные времени релаксации пироэлектрического поля приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Параметры релаксации частот спектральных линий.

	$\Delta\omega_1, \text{ см}^{-1}$	$\tau_1, \text{ с}$	$\tau_2, \text{ с}$
E(TO ₁)	-1.4	40.3	567.2
E(TO ₈)	-2.14	86.4	603.5
A ₁ (LO ₄)	-0.52	–	644.8

Вычитая полученные в результате аппроксимации величины смещений $\Delta\omega_1$ из полного смещения $\Delta\omega$, можно выделить смещение частот, связанное с влиянием релаксирующего пироэлектрического поля (Рис. 5).

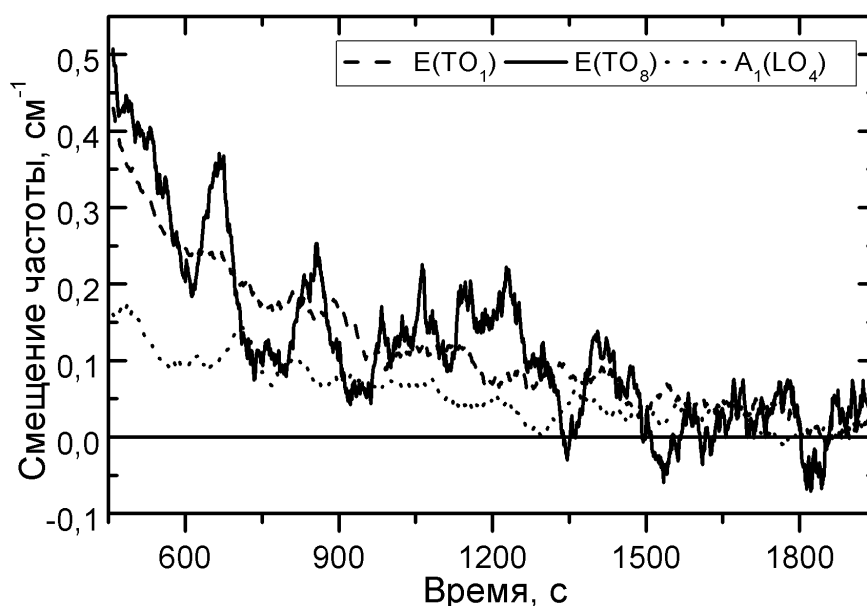


Рис. 5 Смещение частот спектральных линий $E(TO_1)$, $E(TO_8)$ и $A_1(LO_4)$ под действием релаксирующего пироэлектрического поля.

Следует отметить, что величины смещений частот спектральных линий под действием пироэлектрического поля в момент окончания нагрева близки к значениям, наблюдаемым вблизи незаряженных доменных стенок в кристаллах LN с периодической доменной структурой. Хотя природа полей, приводящих к такому смещению, различна, можно предположить одинаковый порядок их величин.

При аппроксимации релаксирующей части временной зависимости смещения частот биэкспоненциальной функцией (5) возникают две постоянные времени, характеризующие релаксацию пироэлектрического поля за счет независимых процессов объемного экранирования (Таблица 1). Наряду с достаточно быстрым процессом экранирования деполаризующего (пироэлектрического) поля с характерным временем порядка минуты, в кристаллах LN происходит и медленный процесс.

Следует также отметить, что меньшая величина изменения частоты спектральной линии $A_1(LO_4)$ под действием пироэлектрического поля позволяет определить только вклад медленного процесса релаксации.

Аналогичные исследования релаксации пироэлектрического поля проводились также в кристаллах CLN и $MgO:LN$. Сдвиг частот спектральных линий $E(TO_1)$, $E(TO_8)$ и $A_1(LO_4)$ в результате нагрева образца $MgO:LN$ до

температуры 100°C приведен на Рис. 6. Видно, что после нагрева кристалла релаксация частот линий практически не происходит. Большое количество структурных дефектов в первом материале и высокая объемная проводимость второго приводят к существенному ускорению процессов объемного экранирования. В результате практически полная компенсация деполяризующего поля происходит за времена, меньшие, чем временное разрешение используемой методики. При этом наблюдающееся смещение частоты линий полностью связано с тепловым расширением образца.

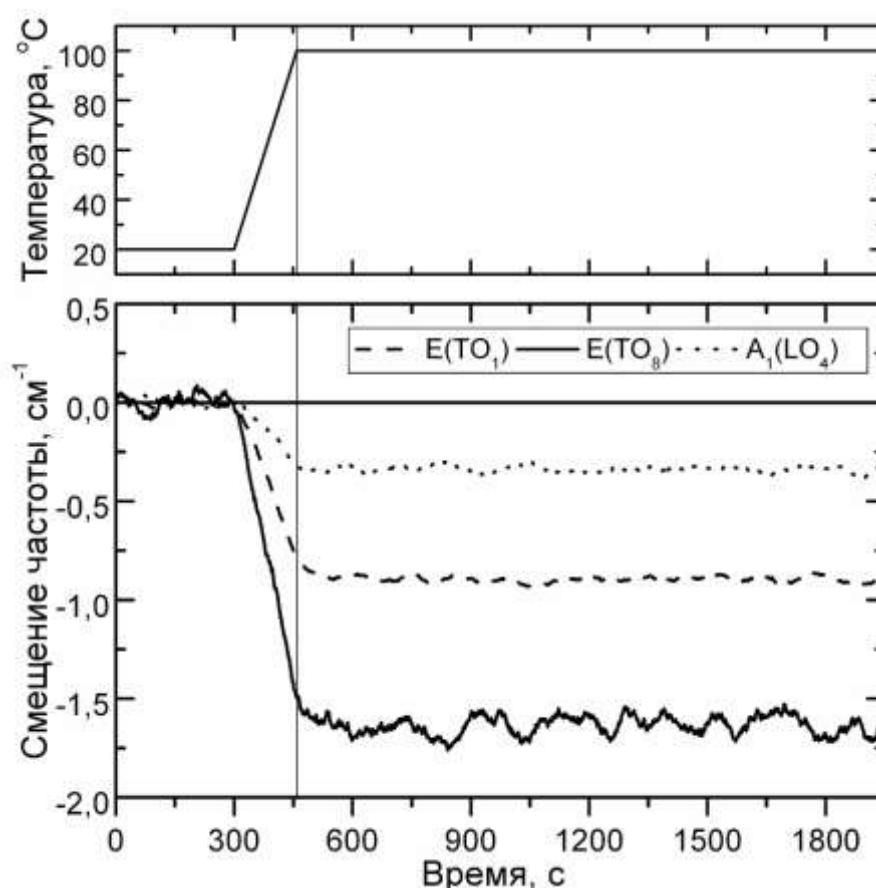


Рис. 6 Сдвиг частот спектральных линий $E(TO_1)$, $E(TO_8)$ и $A_1(LO_4)$ при нагреве кристалла MgO:LN до температуры 100°C.

2.4 Краткие выводы

В результате исследования влияния электрических полей на спектры комбинационного рассеяния в монокристаллах семейства ниобата лития были получены следующие основные результаты:

1. Показано, что однородное пьезоэлектрическое поле приводит к заметному смещению частот исследуемых спектральных линий в спектрах комбинационного рассеяния монокристаллов семейства ниобата лития.
2. Обнаружена релаксация пьезоэлектрического поля в монокристаллах семейства ниобата лития.
3. Измерены характерные времена для быстрого и медленного процессов объемного экранирования, приводящих к релаксации пьезоэлектрического поля.
4. Показано, что в связи с высокой объемной проводимостью монокристаллов ниобата лития, легированных MgO , релаксация пьезоэлектрического поля в них не наблюдается.

3 РАСЧЕТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ ВБЛИЗИ ДОМЕННЫХ СТЕНОК

На предыдущих этапах было показано, что метод СЛКМ-КР позволяет визуализировать нанодоменные лучи, образующиеся на поверхности кристаллов LN в результате импульсного нагрева. Характерная ширина таких лучей (~ 300 нм) заметно меньше, чем диаметр лазерного пучка в точке фокусировки. Поэтому можно предположить, что вблизи таких доменных лучей существует достаточно протяженная область электрических полей, которые оказывают влияние на параметры спектральных линий.

Поскольку в настоящее время отсутствуют надежные экспериментальные методы исследования пространственного распределения электрических полей, для проверки справедливости высказанного предположения была сформулирована модель нанодоменного луча и проведены расчеты электрических полей вблизи него.

3.1 Физическая модель нанодоменного луча, образовавшегося в результате импульсного нагрева поверхности ниобата лития

Поскольку нанодоменные лучи образуются только вблизи поверхности образца, они обладают заряженными стенками (Рис. 7). Исследования сечений таких лучей показали, что их глубина h может достигать десятков микрон при ширине луча на поверхности кристалла $w=200-500$ нм [4]. При этом отношение w/h может достигать 500, а угол γ между соседними стенками не превышает $0,5^\circ$.

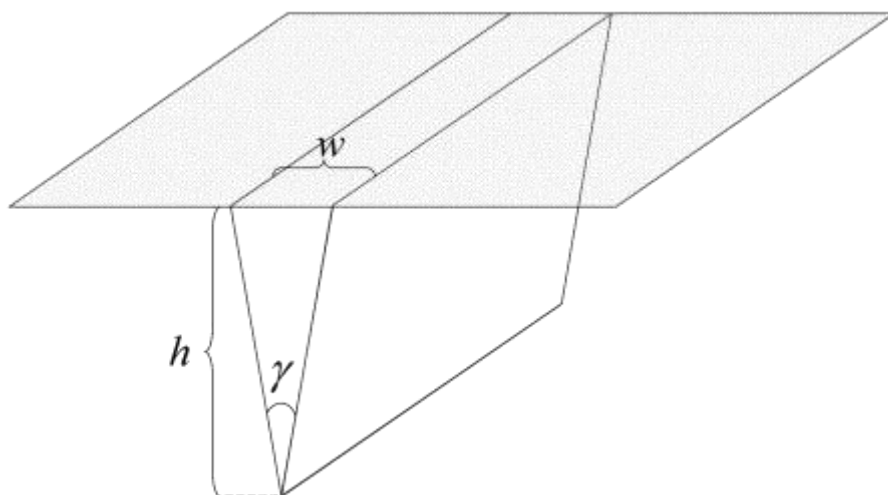


Рис. 7 Схема нанодоменного луча, образовавшегося в результате импульсного нагрева инфракрасным лазером.

Пространственное распределение электрического поля вблизи такого несквозного нанодоменного луча аналогично полю, создаваемому бесконечно длинной равномерно заряженной пластиной шириной a , расположенной вблизи плоской границы двух бесконечно протяженных однородных диэлектриков с проницаемостями ε_1 и ε_2 (Рис. 8). Поскольку ширина луча на поверхности кристалла много меньше, чем его глубина, шириной пластины в данной задаче можно пренебречь, считая пластину вертикальной. При этом поверхностная плотность заряда σ постоянна на всем протяжении пластины. Система координат выбрана таким образом, чтобы граница раздела диэлектриков совпадала с плоскостью XY , ось Y была сонаправлена с пластиной, а полярная ось Z образовывала правую тройку векторов.

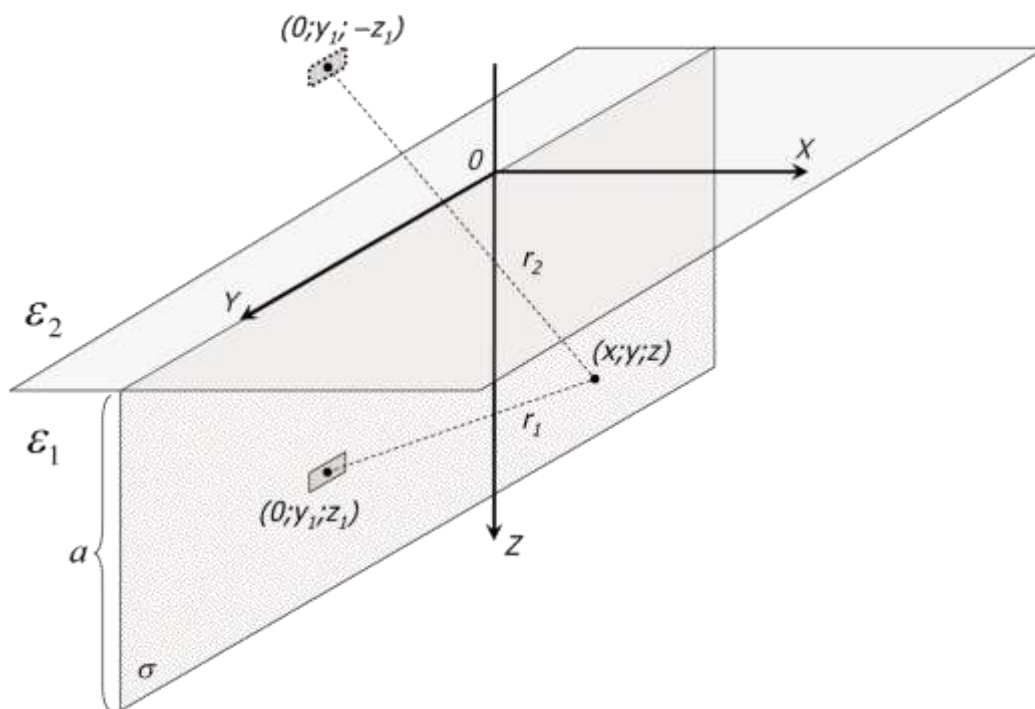


Рис. 8 Схема задачи о пространственном распределении электрического поля вблизи бесконечной заряженной пластины.

Известно, что анизотропия диэлектрической проницаемости реального кристалла может быть учтена заменой некоторых переменных в решении изотропной задачи [5]. Кроме того, в случае LN различие между диэлектрическими постоянными, измеренными параллельно и перпендикулярно полярной оси, невелико [6]. Все это позволяет ограничиться рассмотрением изотропной задачи.

3.2 Расчёт пространственного распределения электрического поля

Расчет компонент электрического поля, создаваемого пластиной в области диэлектрика с проницаемостью ϵ_1 проводился методом изображений. Электрическое поле малого элемента пластины с координатами $(0, y_1, z_1)$ и зарядом $Q = \sigma dy_1 dz_1$ приводит к возникновению в отрицательном полупространстве по оси Z индуцированного заряда, который можно заменить эффективным точечным зарядом Q' , расположенным в точке с координатами $(0, y_1, -z_1)$ (Рис. 8). Этот заряд называется «изображением» действительного заряда Q . В то же время, в отрицательном полупространстве по оси Z элек-

трическое поле определяется эффективным зарядом Q'' с координатами $(0, y_1, z_1)$. Тогда электрический потенциал φ в произвольной точке пространства (x, y, z) может быть записан в виде:

$$\begin{aligned}\varphi_1 &= \frac{Q}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_1 r_1} + \frac{Q'}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_1 r_2} \text{ при } z \geq 0, \\ \varphi_2 &= \frac{Q''}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_2 r_1} \text{ при } z < 0.\end{aligned}\tag{6}$$

Величины эффективных зарядов Q' и Q'' в силу различных значений диэлектрической проницаемости сред *a priori* не известны. Они могут быть найдены из условий непрерывности электростатического потенциала и тангенциальной компоненты электрической индукции на границе раздела диэлектриков:

$$\begin{aligned}\varphi_1|_{z=0} &= \varphi_2|_{z=0}, \\ \varepsilon_1 \frac{\partial \varphi_1}{\partial z}|_{z=0} &= \varepsilon_2 \frac{\partial \varphi_2}{\partial z}|_{z=0}.\end{aligned}\tag{7}$$

В данной задаче выражения электростатических потенциалов, записанные в координатном представлении, имеют вид:

$$\begin{aligned}\varphi_1 &= \frac{Q}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_1 \sqrt{x^2 + (y - y_1)^2 + (z - z_1)^2}} + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \frac{Q}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_1 \sqrt{x^2 + (y - y_1)^2 + (z + z_1)^2}}, \\ \varphi_2 &= \frac{Q}{2\pi\varepsilon_0(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) \sqrt{x^2 + (y - y_1)^2 + (z - z_1)^2}}.\end{aligned}\tag{8}$$

Ограничиваясь рассмотрением положительного полупространства по оси Z , компоненты электрического поля в произвольной точке (x, y, z) можно определить как

$$\begin{aligned}
dE_x &= -\frac{\partial\varphi_1}{\partial x} = \frac{\sigma}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{xdydz}{\left(x^2 + (y-y_1)^2 + (z-z_1)^2\right)^{\frac{3}{2}}} + \\
&\quad + \frac{\sigma}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \frac{xdydz}{\left(x^2 + (y-y_1)^2 + (z+z_1)^2\right)^{\frac{3}{2}}}, \\
dE_y &= -\frac{\partial\varphi_1}{\partial y} = \frac{\sigma}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{(y-y_1)dydz}{\left(x^2 + (y-y_1)^2 + (z-z_1)^2\right)^{\frac{3}{2}}} + \\
&\quad + \frac{\sigma}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \frac{(y-y_1)dydz}{\left(x^2 + (y-y_1)^2 + (z+z_1)^2\right)^{\frac{3}{2}}}, \\
dE_z &= -\frac{\partial\varphi_1}{\partial z} = \frac{\sigma}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{(z-z_1)dydz}{\left(x^2 + (y-y_1)^2 + (z-z_1)^2\right)^{\frac{3}{2}}} + \\
&\quad + \frac{\sigma}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \frac{(z-z_1)dydz}{\left(x^2 + (y-y_1)^2 + (z+z_1)^2\right)^{\frac{3}{2}}}.
\end{aligned} \tag{9}$$

Интегрирование по переменным y_1 и z_1 в пределах $-\infty < y_1 < +\infty$ и $0 < z_1 < a$ позволяет получить выражения для пространственного распределения компонент электрического поля:

$$\begin{aligned}
E_x &= \frac{\sigma}{2\pi\epsilon_0\epsilon_1} \left[\frac{2\epsilon_1}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \arctg\left(\frac{z}{x}\right) - \arctg\left(\frac{z+a}{x}\right) - \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \arctg\left(\frac{z-a}{x}\right) \right], \\
E_y &= 0, \\
E_z &= \frac{\sigma}{4\pi\epsilon_0\epsilon_1} \left[\ln\left[\frac{z^2 + x^2}{(z+a)^2 + x^2} \right] + \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \ln\left[\frac{z^2 + x^2}{(z-a)^2 + x^2} \right] \right].
\end{aligned} \tag{10}$$

В этих выражениях координата x соответствует расстоянию от заряженной доменной стенки до точки, в которой измеряются спектры КР, а z – глубине, на которой проводятся измерения.

Равенство нулю компоненты E_y связано с симметрией задачи – с неограниченностью размера пластины в Y -направлении. В реальных кристаллах это условие, очевидно, не выполняется. Тем не менее, поскольку диаметр лазерного пучка, сфокусированного на поверхности (~ 300 нм), много меньше, чем длина нанодоменного луча, это приближение может быть использовано.

При значительном увеличении ширины пластины, рассматриваемая задача сводится к задаче о вычислении напряженности электрического поля бесконечной заряженной плоскости. Для этого в выражениях (10) необходимо задать $z = \frac{a}{2}$, $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon$ и $a \rightarrow \infty$. В этом случае выражение для компоненты E_x принимает известный вид $E_x = \frac{\sigma}{2\varepsilon\varepsilon_0}$, а компонента $E_z \rightarrow 0$, как и должно быть в силу симметрии задачи вдоль направлений X и Y.

Особый интерес представляет исследование пространственного распределения компонент электрического поля на поверхности образца. Для этого в выражениях (10) необходимо задать значение $z = 0$. При этом E_x и E_z примут следующий вид (при $x \gg a$):

$$E_x = \frac{\sigma}{\pi\varepsilon_0} \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \operatorname{arctg}\left(\frac{a}{x}\right) \approx \frac{\sigma}{\pi\varepsilon_0} \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \frac{a}{x}, \quad (11)$$

$$E_z = \frac{\sigma}{\pi\varepsilon_0(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)} \ln\left[\frac{a^2 + x^2}{x^2}\right] \approx \frac{\sigma}{\pi\varepsilon_0(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)} \left(\frac{a}{x}\right)^2. \quad (12)$$

3.3 Анализ полученных результатов

Энергию фонона вблизи заряженной доменной стенки можно разложить в ряд по компонентам электрического поля, создаваемого этой стенкой:

$$\hbar\omega = \alpha E_x + \beta E_z + \gamma E_x^2 + \dots, \quad (13)$$

где α , β и γ – некоторые коэффициенты.

Пространственного разрешения метода СЛКМ-КР не достаточно для проведения точных измерений в непосредственной близости от доменной стенки, поэтому в выражении (13) можно пренебречь быстро спадающими слагаемыми более высокого порядка. В силу симметрии задачи вдоль оси X (ось X перпендикулярна плоскости зеркального отражения) замена $E_x \rightarrow -E_x$ приводит к равенству нулю коэффициента α . При этом в разложении (13) останутся слагаемые первой степени E_z и слагаемое второй сте-

пени E_x , которые одинаковым образом спадают с расстоянием, что не позволяет различить их аппроксимацией экспериментальных данных по КР формулами (11) и (12).

Исследования нанодоменных лучей, образовавшихся в результате импульсного лазерного нагрева, методом СЛКМ-КР показали, что частоты исследуемых спектральных линий $E(\text{TO}_1)$, $E(\text{TO}_8)$ и $A_1(\text{LO}_4)$ на расстояниях $x \gg a$ от нанодоменных лучей действительно изменяются обратно пропорционально второй степени расстояния до нанодоменного луча в соответствии с полученными выражениями для компонент электрического поля (Рис. 9).

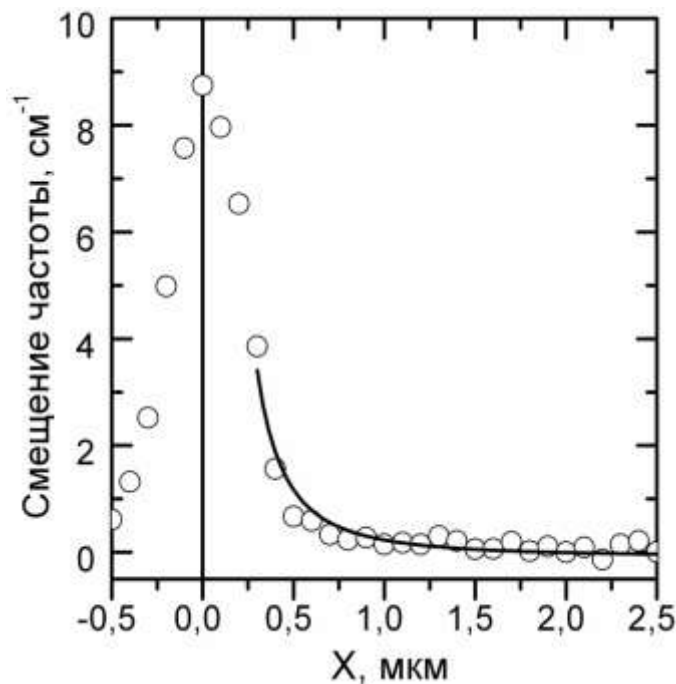


Рис. 9 Смещение частоты линии $E(\text{TO}_8)$ вблизи нанодоменного луча. Экспериментальные точки аппроксимированы формулой (12).

Полученное пространственное распределение электрического поля позволяет объяснить возможность визуализации доменных стенок и нанодоменных лучей, реальная ширина которых существенно меньше, чем диаметр сканирующего светового пятна на поверхности.

3.4 Краткие выводы

В результате проведенных расчетов пространственного распределения электрических полей вблизи доменных стенок были получены следующие основные результаты:

1. Сформулирована физическая модель полосовой заряженной доменной стенки вблизи поверхности сегнетоэлектрика.
2. Получены аналитические выражения, описывающие пространственное распределение компонент электрического поля вблизи полосовой заряженной доменной стенки.
3. Показано, что возможность визуализации методом СЛКМ-КР нанодоменных структур с шириной значительно меньшей, чем диаметр лазерного луча, обусловлена существованием широкой области распространения некомпенсированного электрического поля вблизи доменных стенок.
4. Показано, что эффект изменения частот исследуемых линий комбинационного рассеяния определяется X-компонентой электрического поля, поскольку Z-компонента значительно быстрее спадает с увеличением расстояния от доменной стенки.

4 ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ ВБЛИЗИ ДОМЕННЫХ СТЕНОК МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Метод сканирующей (растровой) электронной микроскопии (СЭМ) основан на эффекте влияния потенциального рельефа поверхности сегнетоэлектрика на эмиссию вторичных электронов, возбуждаемых сканирующим электронным пучком, что позволяет не только с высоким пространственным разрешением (до единиц нанометров) визуализировать микро- и нанодоменные структуры, но и исследовать пространственное распределение электрических полей вблизи них.

4.1 Исследуемые образцы монокристаллов ниобата лития

Исследования электрических полей методом СЭМ проводились в монокристаллах конгруэнтного ниобата лития (CLN) с периодической доменной структурой. Исследуемые пластины CLN были изготовлены фирмой SIPAT, China. Монокристаллы выращивались по методу Чохральского вытягиванием в направлении полярной оси. Молярная доля лития в растворе составляла 48.5%. Пластины диаметром 75 мм и толщиной 0.5 мм вырезались перпендикулярно полярной оси Z.

Периодическая доменная структура с периодом 10 мкм в исследуемых монокристаллах CLN создавалась в лаборатории сегнетоэлектриков отдела оптоэлектроники и полупроводниковой техники НИИ физики и прикладной математики Института естественных наук Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н.Ельцина. Переключение поляризации производилось с помощью электрического поля, прикладываемого к периодическим электродам, нанесенным на поверхность монокристаллов методами фотолитографии, при температуре 200°C в силиконовом масле. После окончания переключения поляризации электроды удалялись с поверхности монокристалла.

4.2 Методика исследования электрических полей методом СЭМ

Исследование электрических полей вблизи доменных стенок в периодически поляризованных монокристаллах LN проводилось с помощью сканирующего электронного микроскопа Auriga Crossbeam, Carl Zeiss, Германия. Внешний вид установки приведен на Рис. 10. Диапазон ускоряющих напряжений, с которыми работает установка, составляет $5\div 20$ кВ.



Рис. 10 Внешний вид сканирующего электронного микроскопа Auriga Crossbeam.

При исследовании сегнетоэлектриков методом СЭМ основная проблема связана с тем, что эти материалы, как правило, являются хорошими диэлектриками, и облучение их электронным пучком приводит к накоплению поверхностного заряда. Возникающий заряд не только искажает электрический потенциал поверхности, но и может создавать электрические поля, способные привести к переключению поляризации и, следовательно, к перестройке доменной структуры.

В то же время параметры эксперимента (ускоряющее напряжение, плотность тока электронного луча, угол падения, скорость сканирования) могут быть подобраны таким образом, что поверхность будет оставаться неза-

ряженной. При таких параметрах разность токов электронов, бомбардирующих поверхность, и электронов, покидающих поверхность сегнетоэлектрика (отраженные и вторичные электроны), компенсируется объемной проводимостью сегнетоэлектрика и на получаемом изображении наблюдается контраст областей с противоположным направлением спонтанной поляризации (контраст доменов). Слабое отклонение от этого равновесия в ту или иную сторону, например, за счет изменения ускоряющего напряжения, приводит либо к положительной, либо к отрицательной зарядке поверхности, и на изображении возникает контраст доменных стенок. Сильное отклонение от равновесия позволяет создавать в сегнетоэлектрике электрические поля, приводящие к переключению поляризации, что открывает дополнительные возможности для исследования эволюции доменной структуры [7].

Другой способ компенсации заряда, возникающего на поверхности непроводящих образцов, заключается в создании вблизи поверхности области разряженного газа. Молекулы газа, ионизированные первичными или вторичными электронами, соударяясь с поверхностью образца, уменьшают заряд поверхности. В СЭМ Auriga Crossbeam для исследований непроводящих образцов используется компенсатор заряда, обдувающий поверхность азотом. При изменении положения компенсатора заряда относительно исследуемой поверхности изменяется и эффективность компенсации заряда.

4.3 Исследование электрических полей вблизи периодической доменной структуры в монокристаллах ниобата лития

Исследования электрических полей вблизи доменных стенок проводились путем визуализации периодической доменной структуры в монокристаллах ниобата лития методом СЭМ при различных настройках микроскопа. Было обнаружено, что контраст доменов сильно зависит от таких условий наблюдения, как ускоряющее напряжение, скорость сканирования, а также использование локального компенсатора заряда.

Без использования компенсатора заряда в образце накапливается поверхностный заряд, который приводит к ухудшению контраста изображения доменной структуры. На Рис. 11 представлено изображение доменной структуры, полученное без использования компенсатора заряда. На изображении наблюдаются дефекты и области накопления индуцированного заряда. Светлые области соответствуют заряженной поверхности, тогда как темные - незаряженной. При многократном сканировании исследуемого участка поверхности электронным пучком заряженная область занимает все большую часть изображения, ухудшая изображение.

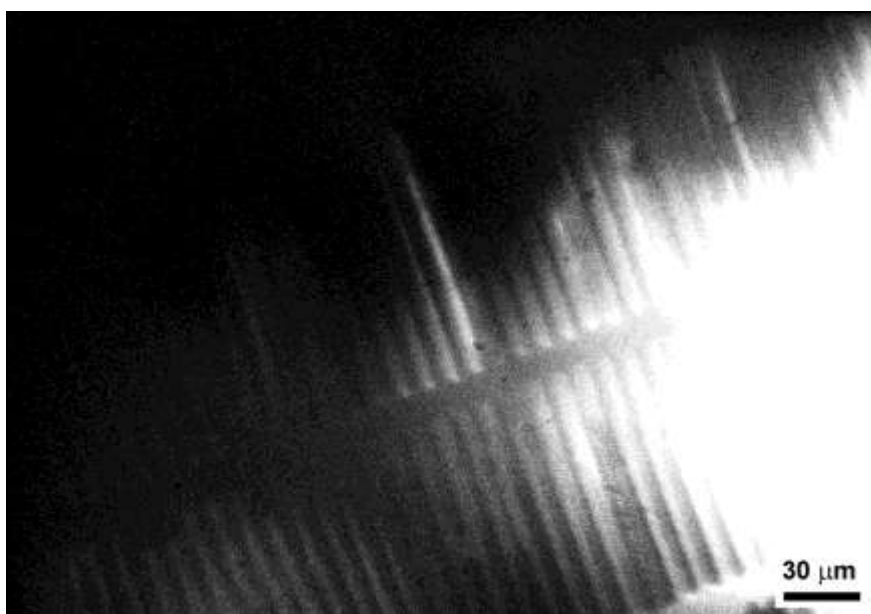


Рис. 11 Изображение периодической доменной структуры, полученное при помощи СЭМ без использования компенсатора заряда. Рабочее расстояние 14.9 мм, ускоряющее напряжение 5 кВ.

Использование компенсатора заряда позволяет локально уменьшить поверхностный заряд и восстановить контраст доменной структуры на изображении. Темная область на Рис. 12 соответствует области, обдуваемой компенсатором заряда. При этом остальная часть исследуемой поверхности остается заряженной (светлая часть изображения). Подобрав оптимальное расстояние между компенсатором заряда и поверхностью образца можно полностью избавиться от накапливаемого заряда и значительно улучшить качество изображения доменной структуры (Рис. 13).

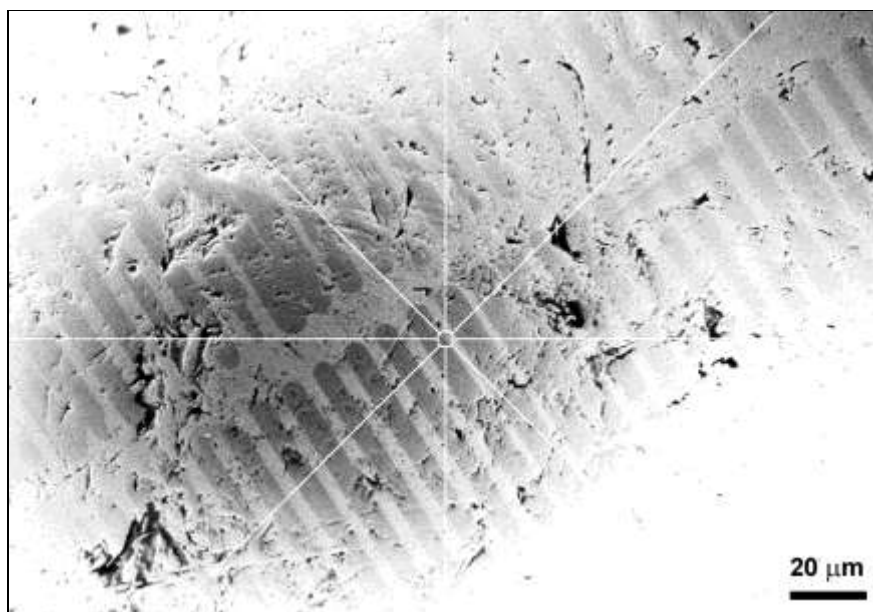


Рис. 12 Изображение периодической доменной структуры, полученное при помощи СЭМ с использованием компенсатора заряда. Рабочее расстояние 8.6 мм, ускоряющее напряжение 5 кВ.

После установки компенсатора заряда в оптимальное положение, было исследовано влияние скорости сканирования на изображение доменной структуры. При этом рабочее расстояние составляло 3.8 мм, а ускоряющее напряжение 5 кВ. Были получены изображения периодической доменной структуры со скоростями сканирования, соответствующими временам построения изображений 2,6 с, 10,2 с и 48,7 с (Рис. 13).

При больших скоростях сканирования (малое время построения изображения) на изображении наблюдается контраст доменов (Рис. 13а). Светлые области соответствуют области с исходным направлением спонтанной поляризации, тогда как темные – доменам, направление спонтанной поляризации в которых было изменено приложением электрического поля.

При меньшей скорости сканирования (большее время построения изображения) внутри созданных периодических доменов возникает дополнительный контраст (Рис. 13б), который может быть связан с накоплением большего заряда на поверхности образца. Локализация же инжектированного заряда внутри доменов с инвертированным направлением спонтанной поляризации обусловлена взаимодействием этого заряда с внутренними электрическими полями в доменах.

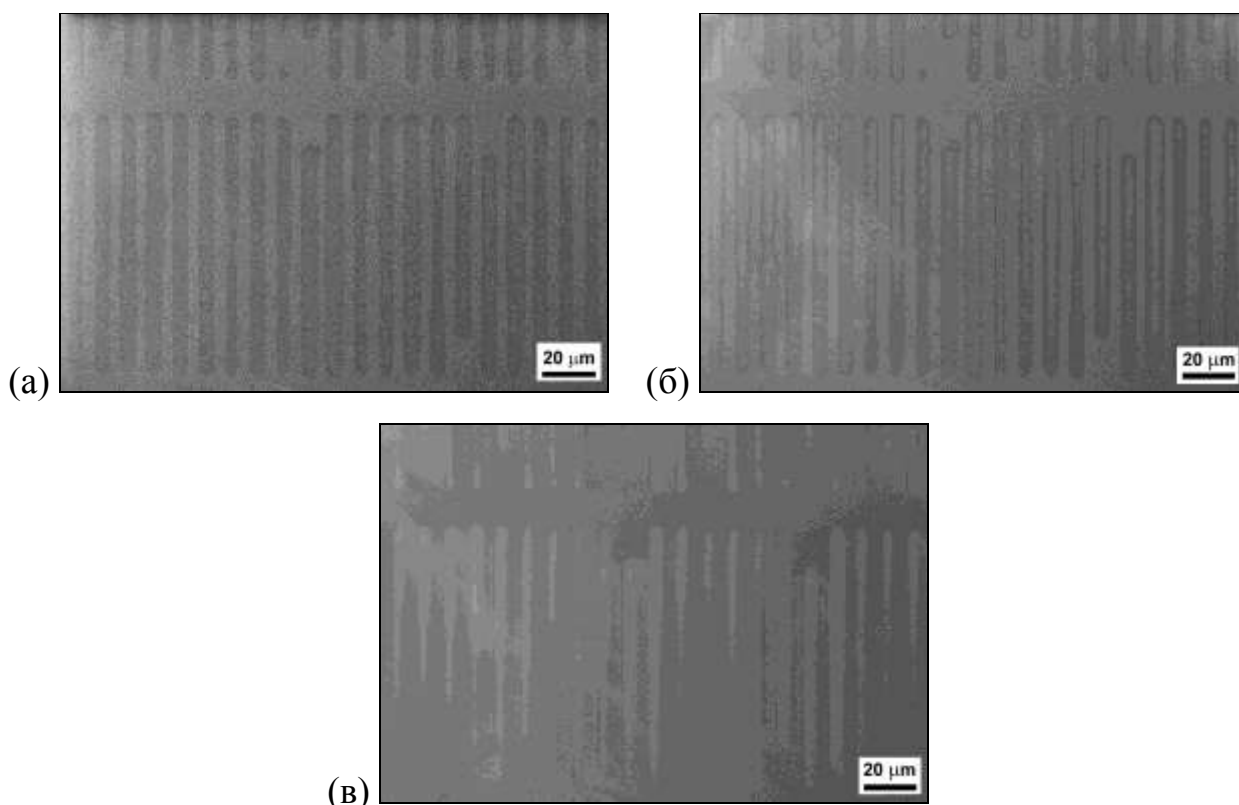


Рис. 13 Изображения периодической доменной структуры, полученные методом СЭМ при различных скоростях сканирования, соответствующим временам построения изображений (а) 2,6 с, (б) 10,2 с, (в) 48,7 с. Рабочее расстояние 3.8 мм, ускоряющее напряжение 5 кВ.

В областях с инвертированным направлением спонтанной поляризации возникает остаточное деполяризующее поле, перераспределяющее накапливаемый на поверхности заряд, привнесенный электронным пучком. В результате внутри доменов образуются области с повышенным зарядом, которые не полностью компенсируются компенсатором заряда и влияют на наблюдаемый контраст на изображении.

При еще большем уменьшении скорости сканирования область некомпенсированного поверхностного заряда полностью заполняет домены, и контраст изображения инвертируется (Рис. 13в).

Поскольку наблюдаемый контраст доменов определяется, в итоге, локальной плотностью инжектированного заряда, то на него может оказывать влияние и рабочее расстояние – расстояние от поверхности образца до нижней плоскости объективной линзы. В связи с этим была исследована зависимость контраста доменов от рабочего расстояния при одинаковых положении

компенсатора заряда, ускоряющего напряжения и скоростях сканирования (Рис. 14).

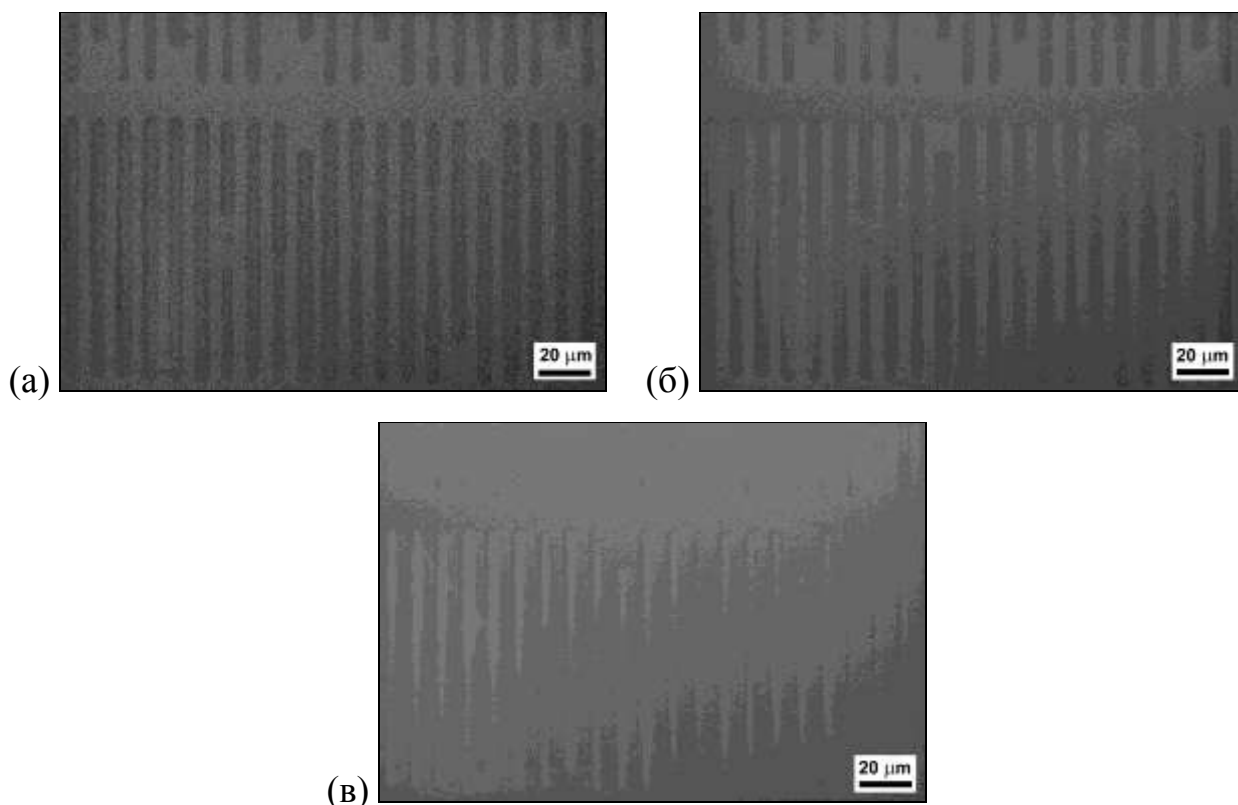


Рис. 14 Изображения периодической доменной структуры, полученные методом СЭМ при различных скоростях сканирования, соответствующим временам построения изображений (а) 2,6 с, (б) 10,2 с, (в) 48,7 с. Рабочее расстояние 4.8 мм, ускоряющее напряжение 5 кВ.

Сравнение контраста доменов, полученных при использовании рабочих расстояний 3.8 и 4.8 мм и высокой скорости сканирования (анализ Рис. 13а и Рис. 14а), показало, что увеличения контраста доменов не происходит (Рис. 15). В то же время при постепенном уменьшении скорости сканирования наблюдается дополнительный контраст, аналогичный описанному ранее. Таким образом, увеличение рабочего расстояния не приводит к увеличению контраста доменов на изображении. Данный эффект может быть объяснен тем, что при изменении рабочего расстояния локальная плотность инжектированного заряда практически не изменяется (при равных прочих условиях).

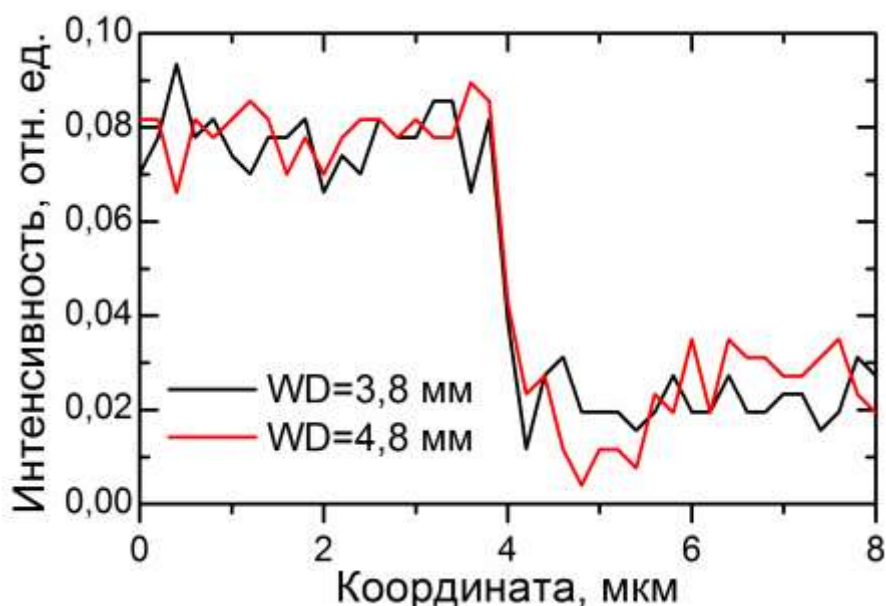


Рис. 15 Сравнение контраста доменов, полученных при использовании различных рабочих расстояний.

Поскольку остаточное деполяризующее поле существенно влияет на пространственное распределение инжектированного заряда, представляет интерес попытка компенсации этого заряда путем предварительной обработки исследуемой поверхности пучком высокоэнергетических электронов. В данной работе для компенсации деполяризующего поля использовался пучок электронов с максимально возможным для установки ускоряющим напряжением 20 кВ, тогда как последующая визуализация проводилась при ускоряющем напряжении 5 кВ и малой скорости сканирования (время построения изображения 48,7 с).

В зависимости от времени обработки была достигнута различная степень компенсации внутренних полей (Рис. 16). Без предварительной обработки на получаемом изображении наблюдалось накопление инжектированного заряда внутри области с инвертированным направлением спонтанной поляризации (Рис. 16а). Обработка поверхности высокоэнергетическими электронами в течение трех минут привела к заметному уменьшению деполяризующего поля, но не полному его исчезновению. На Рис. 16б остались видны узкие светлые области внутри темных переключенных доменов. При увеличении времени обработки до 10 минут, деполяризующее поле экрани-

руются полностью, и светлые области внутри доменов не наблюдаются (Рис. 16в).

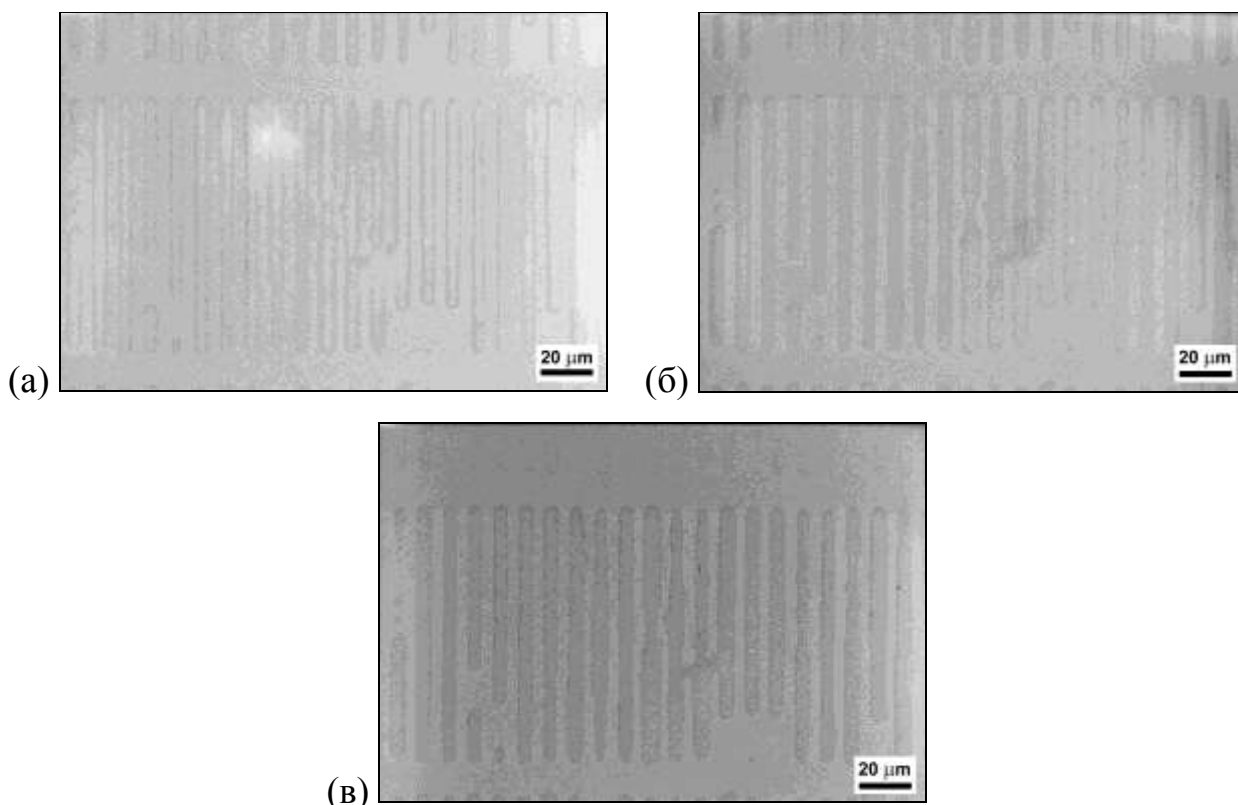


Рис. 16 Изображения периодической доменной структуры, полученные методом СЭМ после предварительной обработки поверхности пучком электронов с энергией 20кВ: (а) без обработки, (б) обработка 3 мин., (в) обработка 10 мин. Рабочее расстояние 5.9 мм, ускоряющее напряжение 5 кВ. Низкая скорость сканирования.

Полученные результаты могут свидетельствовать о том, что остаточное деполяризующее поле, возникающее в переключенных доменах, существует как вблизи поверхности, так и в объеме кристалла. Обработка поверхности пучком высокоэнергетических электронов в течение короткого времени позволяет компенсировать это поле только в приповерхностном слое, тогда как в объеме кристалла поле остается некомпенсированным и продолжает влиять на пространственное распределение инжектированного заряда. Увеличение времени обработки приводит к полной компенсации деполяризующего поля как на поверхности, так и в объеме кристалла, в результате чего получаются такие же изображения доменной структуры, как при сканировании на большой скорости.

Более эффективная компенсация деполяризующего поля может быть достигнута обработкой исследуемой поверхности при помощи аргоновой

плазмы. Изображение периодической доменной структуры, полученное при сканировании с высокой скоростью, приведено на Рис. 17а. Контраст доменов в этом случае очень слабый, тогда как при сканировании с низкой скоростью контраст становится сильнее и качество изображения значительно улучшается (Рис. 17б). При этом области инжектированного заряда внутри доменов не наблюдаются, что свидетельствует о высокой степени компенсации остаточного деполяризующего поля.

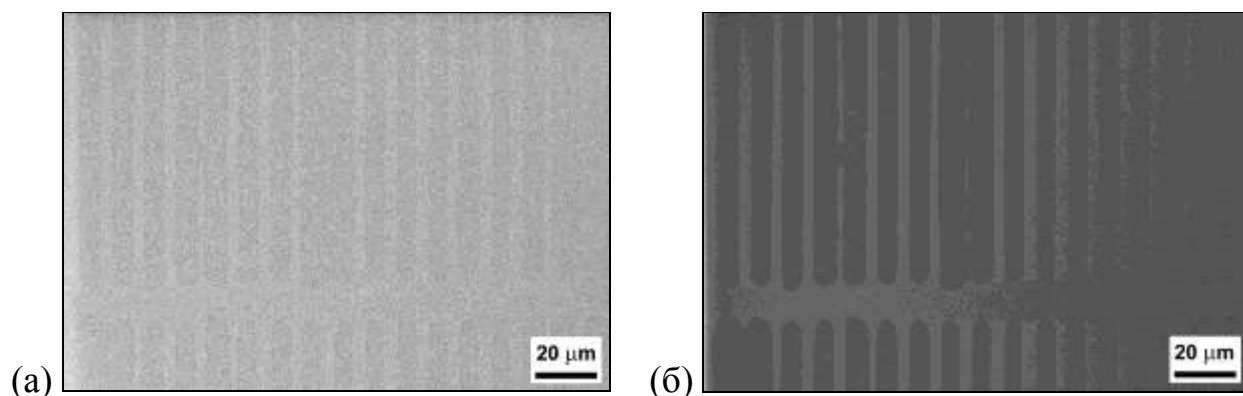


Рис. 17 Изображения периодической доменной структуры, полученные методом СЭМ после предварительной обработки поверхности плазмой. Рабочее расстояние 3.6 мм, ускоряющее напряжение 5 кВ, время построения изображения (а) 2.6 с, (б) 48.7 с.

Следует также отметить, что предварительная обработка поверхности образца при помощи плазмы позволяет получать изображения доменных структур с большим увеличением, чем при использовании электронного пучка (Рис. 18). Данный эффект связан с тем, что в обычных условиях при уменьшении области сканирования локальная плотность тока значительно возрастает, что приводит к быстрой зарядке поверхности и потере контраста. Обработка плазмой позволяет полностью компенсировать остаточные деполяризующие поля и замедлить процесс зарядки поверхности.

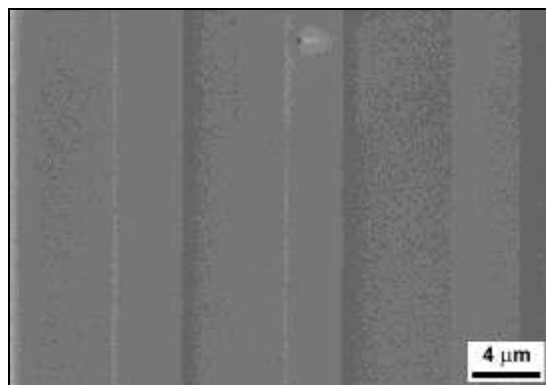


Рис. 18 Увеличенное изображение периодической доменной структуры, полученное методом СЭМ после предварительной обработки поверхности плазмой. Рабочее расстояние 3.6 мм, ускоряющее напряжение 5 кВ.

4.4 Краткие выводы

В результате проведенных исследований электрических полей вблизи доменных стенок в монокристалле ниобата лития методом сканирующей электронной микроскопии были получены следующие основные результаты:

1. Обнаружено, что при низкой скорости сканирования электронным пучком происходит накопление инжектируемого заряда внутри переключенных электрическим полем доменов.
2. Предложено объяснение данного эффекта, связанное с влиянием остаточного деполяризующего поля вблизи нейтральных доменных стенок, которое перераспределяет заряд внутри доменных границ.
3. Обнаружено, что предварительная обработка поверхности монокристалла ниобата лития пучком высокоэнергетических электронов или плазмой приводит к компенсации деполяризующего поля и существенному улучшению контраста изображений доменной структуры.
4. Показано, что остаточное деполяризующее поле вблизи нейтральных доменных стенок существует не только вблизи поверхности, но и в объеме кристалла.

5 ПУБЛИКАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1 Статьи в научных рецензируемых журналах

Список статей, опубликованных и принятых в печать по результатам исследований 4 этапов:

1. V.Ya. Shur, M.S. Nebogatikov, D.O. Alikin, P.S. Zelenovskiy, M.F. Sarmanova, A.V. Ievlev, E.A. Mingaliev, and D.K. Kuznetsov, Investigation of the Nanodomain Structure Formation by Piezoelectric Force Microscopy and Raman Confocal Microscopy in LiNbO_3 and LiTaO_3 Crystals, J. Appl. Phys., 2011, V.110, No.5, pp.052013-1-6.
2. V. Shur, V. Shikhova, A. Ievlev, P. Zelenovskiy, M. Neradovskiy, D. Pelegov, and L. Ivleva, Nanodomain Structures Formation during Polarization Reversal in Uniform Electric Field in Strontium Barium Niobate Single Crystals, J. Appl. Phys., 2012 (in press).

Копия опубликованной статьи прилагается.

Investigation of the nanodomain structure formation by piezoelectric force microscopy and Raman confocal microscopy in LiNbO₃ and LiTaO₃ crystals

V. Ya. Shur,^{a)} P. S. Zelenovskiy, M. S. Nebogatikov, D. O. Alikin, M. F. Sarmanova, A. V. Ievlev, E. A. Mingaliev, and D. K. Kuznetsov
Ferroelectric Laboratory, Institute of Physics and Applied Mathematics, Ural State University, 620083 Ekaterinburg, Russia

(Received 14 February 2011; accepted 23 May 2011; published online 2 September 2011)

Piezoelectric force microscopy (PFM) and Raman confocal microscopy have been used for studying the nanodomain structures in congruent LiNbO₃ and LiTaO₃ crystals. The high-resolution nanodomain images at the surface were observed via PFM. Raman confocal microscopy has been used for the visualization of the nanodomain structures in the bulk via layer-by-layer scanning at various depths. It has been shown experimentally that the nanodomain images obtained at different depths correspond to domain images at the polar surface obtained at different moments: the deeper the nanodomain, the earlier the moment. Such a correlation was applied for the reconstruction of the evolution of the domain structures with charged domain walls. The studied domain structures were obtained in highly non-equilibrium switching conditions realized in LiNbO₃ and LiTaO₃ via pulse laser irradiation and the electric field poling of LiNbO₃ with the surface layer modified by ion implantation. The revealed main stages of the domain structure evolution allow the authors to demonstrate that all geometrically different nanodomain structures observed in LiNbO₃ and LiTaO₃ appeared as a result of discrete switching. © 2011 American Institute of Physics. [doi:10.1063/1.3623778]

I. INTRODUCTION

The study of the nanodomain structures in lithium niobate [LiNbO₃ (LN)] and lithium tantalate [LiTaO₃ (LT)] with high spatial resolution is stimulated by the recent development of nanodomain engineering.^{1,2} The main target of nanodomain engineering is the manufacturing of stable tailored periodical or quasi-regular ferroelectric domain structures in order to improve the characteristics important for application.^{1,2} LN and LT are the most popular materials for nanodomain engineering. Periodically poled LN crystals (PPLN) are used for light frequency conversion based on a quasi-phase-matching effect.^{3–5} There are few experimental methods that allow one to study the domain structures in the bulk. Another important problem is the study of the domain forward growth, which is still the most mysterious stage of the domain evolution,^{6–9} because this stage is crucial for the creation of the precise periodic domain structures in LN and LT used for nonlinear optical devices.^{3–5}

The most popular method for domain study in LN and LT is based on selective chemical etching in hydrofluoric acid for domain revealing with subsequent visualization of the surface relief via optical, electronic, or scanning probe microscopy.¹⁰ But this is a partially destructive method, as it has been shown experimentally that the etching procedure leads to essential reconstruction of the domain structure.¹¹ The nanodomain structure is especially sensitive to this undesirable effect.

Piezoelectric force microscopy (PFM) allows one to study the nanodomain structures without preliminary etching with the best spatial resolution.^{12,13} Nevertheless, the method can be used for visualization of the domain structure, but at the crystal surface only.

The most popular nondestructive method for domain study is polarizing optical microscopy.¹⁴ In contrast to other methods, it allows one to observe the domains even in the bulk, but with comparatively low spatial resolution caused by the diffraction limit. Nevertheless, it is possible to visualize the long narrow domains with nanoscale widths.

It has been demonstrated recently that Raman confocal microscopy opens up new opportunities for the study of domain structure in LN crystals.^{15–17} This technique is based on the recording of the Raman spectra collected subsequently during scanning of the studied crystal. The change of the phonon modes in the vicinity of the domain walls in LN leads to local variation in the position and intensity of certain Raman lines.^{15–17} Similar effects were noted in LT.¹⁸ For visualization of the domain walls, the spatial dependence of the integrated intensity of the chosen Raman line obtained during two-dimensional (2D) scanning was converted into 2D digital arrays and represented in gray-scale or pseudo-color images.^{15–17} The proposed method is especially useful for the investigation of domain structures in the crystal bulk.¹⁷ Moreover, the spatial resolution of confocal microscopy is below the diffraction limit.

In the present work, we demonstrate the application of Raman confocal microscopy accompanied by PFM for studying the nanodomain kinetics through the visualization of various types of domain structures in the bulk of LN and LT crystals. PFM was used to obtain additional high resolution surface domain images.

II. EXPERIMENT

PFM measurements were realized by the Probe Nano Laboratory NTEGRA Aura (NT-MDT, Russia). Boron doped silicon cantilevers DCP11 (NT-MDT, Russia) with diamond-like conductive coated tips were used. The typical

^{a)}Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: vladimir.shur@usa.ru.

value of the radius of the curvature of the tips was 70 nm as claimed by the manufacturer. The spring constant and the resonance frequency of the cantilevers used were about 7.5 N/m and 150 kHz, respectively. An ac modulation voltage $U_{mod}(t)$ (10 V, 12.3 kHz) was applied between the conductive tip and the bottom electrode in order to invoke the piezoelectric response of the surface. The signal from a scanning probe microscope (SPM) photodetector was analyzed using a lock-in amplifier SR-830 (Stanford Research Systems, USA). The spatial dependences of the piezoelectric response signal $Y_{PFM} = R \cdot \sin \theta$ obtained during 2D scanning, where R is an amplitude and θ is a phase of the response, were converted into 2D digital arrays and images.

We used a Probe NanoLaboratory NTEGRA Spectra (NT-MDT, Russia), which comprises a high resolution confocal scanning laser microscope, a Raman spectrometer, and a SPM. The Raman spectra were recorded in a $Z(x)Z$ configuration at room temperature within a 2D scanning with a step of 100 nm for obtaining the domain images at different depths in the bulk. The diode-pumped solid state laser (Cobolt AB, Sweden) with $\lambda = 473$ nm and a power of 50 mW was used as a pumping source. Laser focusing was performed with a $\times 100$ objective (NA = 0.95) mounted in the inverted microscope Olympus IX71. A diffraction grating of 1800 dash/mm with a spectral resolution of 1.2 cm^{-1} at $\lambda = 473$ nm was used for light decomposition. The estimated achieved spatial resolution was about 300 nm in the plane of the sample and about 500 nm in the vertical direction (depth).

It has been shown in LN that the integrated intensity of Raman lines around 580 and 870 cm^{-1} , corresponding to $E(\text{TO}_g)$ and $A_1(\text{LO}_4)$ phonon modes, respectively, change essentially in the vicinity of the domain walls; for $E(\text{TO}_g)$ it increases, and for $A_1(\text{LO}_4)$ it decreases.^{15,16} The measured changes of the integrated intensity allow us to visualize the domain structures by recording the Raman spectra in adjacent points during scanning over the sample. The spatial dependence of the integrated intensity of the chosen Raman line obtained during 2D scanning has been converted into 2D digital arrays and is represented in gray-scale or pseudocolor images. The approbation of the proposed technique was performed in PPLN.^{15–17}

In order to improve the image quality, we have applied a mathematical treatment of the Raman spectrum. The integrated intensity is sensitive to temporal and spatial variations of external conditions and the surface quality; we have shown that the parameter of “mass center frequency” $\omega_{MC} = \sum \omega_i I_i / \sum I_i$ calculated over the spectral range from 500 to 1000 cm^{-1} is less sensitive. This is the reason for using the spatial distribution of ω_{MC} for domain visualization in all presented images.

We have studied two types of nanodomain structures: (1) those produced by electric field poling in LN wafers with a Z^+ surface modified by the implantation of Ar ions, and (2) those formed in LN and LT as a result of pulsed irradiation by infrared (IR) laser.

The implantation of Ar ions in the Z^+ surface of 0.5-mm-thick Z-cut congruent lithium niobate (CLN) wafer (Crystal Tech., USA) was made in the Charged-particle Beams laboratory of the Institute of Electrophysics, UB RAS

(Ekaterinburg, Russia) with an energy of 40 keV and a total fluence of $9.4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$.

It has been shown that the polarization reversal in CLN with a modified surface layer leads to the self-organized formation of nanodomain patterns under the ineffective external screening of the depolarization field (highly non-equilibrium switching condition).^{6,19–21} The polarization reversal was studied in slowly increased field with $dE/dt = 2 \text{ kV/mm/min}$ applied using liquid electrodes (LiCl aqueous solution).²²

A Z^+ surface of 0.5-mm-thick congruent lithium tantalate (CLT) and CLN crystals (Oxide Corp., Japan) free of electrodes were irradiated by an IR pulsed CO_2 laser VLS 3.06 (Unique Laser Systems, USA) with $\lambda = 10.6 \mu\text{m}$. A pulse duration of 100 μs and an energy density of about 40 J/cm^2 were used for CLT, and a pulse duration of 3 ms and an energy density of about 19 J/cm^2 were used for CLN.

III. ANALYSIS OF THE RAMAN CONFOCAL MICROSCOPY IMAGES

For extracting information about the time evolution of the domain structure at the polar surface, we have analyzed the set of the domain images obtained via Raman confocal microscopy at different depths. The used analysis is based on the following assumptions. First, domain nucleation occurs at the polar surface only. Second, the ratio of sideways domain wall motion velocity to the forward domain growth velocity in the polar direction is constant. In this case, the earlier moments of the domain evolution at the sample polar surface can be restored while going deeper in the bulk (“the earlier, the deeper”) (Fig. 1). The domain images obtained via Raman confocal microscopy at deeper depths (h) correspond to the domain images at the surface at earlier moments

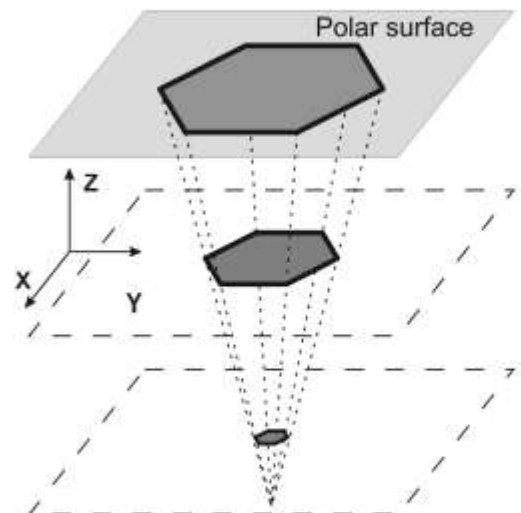


FIG. 1. The principle of the reconstruction of domain evolution. The domain images obtained at different depths correspond to domain patterns at the sample surface at different moments: the deeper the depth, the earlier the moment.

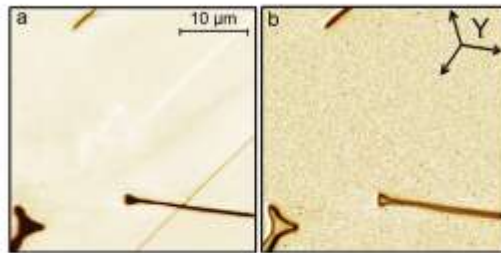


FIG. 2. (Color online) Nanodomain structure at the polar surface in CLN after pulse IR laser irradiation. Visualization by (a) PFM and (b) Raman confocal microscopy.

(t) of the domain structure evolution with the following relation between relative time and relative depth:

$$\frac{h}{h_{\max}} = 1 - \frac{t}{t_{\max}},$$

where h_{\max} is the total domain depth and t_{\max} is the switching time.

Thereby, the images of the static domain structure obtained at the polar surface using classical methods (including PFM) display the final stage only (Fig. 2), and the proposed method enables us to reconstruct the previous stages.

The validity of the made assumptions was confirmed experimentally by the comparison of the *in situ* optical observation of the domain kinetics at the polar surface just after pulse irradiation of the CLN by IR laser²¹ and 2D “Raman” domain images obtained while scanning the static final domain structure at different depths (Fig. 3). The optical image has been obtained via a polarizing microscope and was recorded by a high speed video camera (FastCamera13) with a frequency of 400 fps. A CO₂ laser was used for sample irradiation with a single pulse, which allows us to achieve an energy density of about 18 J/cm². Optical images extracted from the video after equal time intervals demonstrate the subsequent arising of three domain rays [Figs. 3(a)–3(c)]. As is seen, these

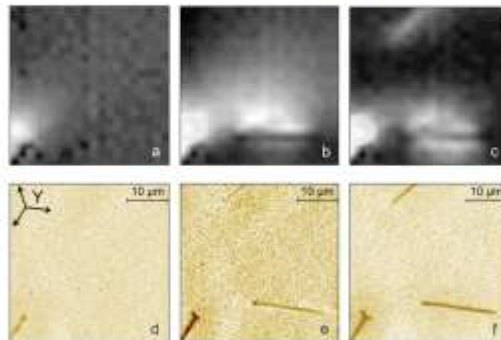


FIG. 3. (Color online) The images of the nanodomain structure formation after pulse IR laser irradiation. Momentary optical images recorded during *in situ* visualization with equal time intervals after IR laser irradiation: (a) 12.5 ms, (b) 30 ms, and (c) 47.5 ms. The domain images obtained via Raman confocal microscopy at different depths from the polar surface: (d) 77 μm, (e) 67 μm, and (f) 57 μm.

images are in one-to-one correspondence with the images obtained with Raman scanning of the static final domain structure at the equidistant depth in the bulk [Figs. 3(d)–3(f)]. The time dependence of the domain length extracted from the image comparison confirms our assumption about the constant domain forward growth velocity. The revealed value of the forward growth velocity is about (600 ± 50) μm/s.

It is necessary to point out that the possibility of extracting information about the domain evolution at the polar surface using the proposed method is lost when the domain reaches the opposite crystal surface.

After that, we analyzed the domain structures formed under highly non-equilibrium switching conditions realized (1) by the application of a uniform field in CLN with the surface layer modified by Ar ion implantation and (2) by the pulse laser irradiation of CLT.

IV. EVOLUTION OF NANODOMAIN RAYS DURING ELECTRIC FIELD POLING IN CLN WITH THE SURFACE LAYER MODIFIED BY AR ION IMPLANTATION

Polarization reversal by electric field poling in CLN samples with a Z+ surface layer modified by Ar ion implantation leads to the formation at the unmodified Z-surface of a self-organized domain structure consisting of nanodomain rays mostly oriented along the y-direction. The PFM technique was used to obtain static domain images with a high spatial resolution at the unmodified polar surface (Fig. 4). However, PFM does not provide any information about the domain structure evolution.

Analysis of the Raman confocal images of domains obtained at various depths allows us to separate four consecutive stages of the nanodomain structure evolution at the polar surface (Fig. 5).

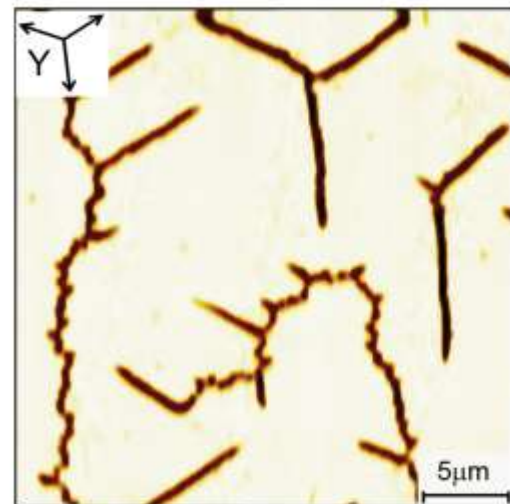


FIG. 4. (Color online) PFM image of nanodomains that appeared at the Z- polar surface in CLN with the Z+ surface layer modified by Ar ion implantation. Applied field = 8 kV/mm.

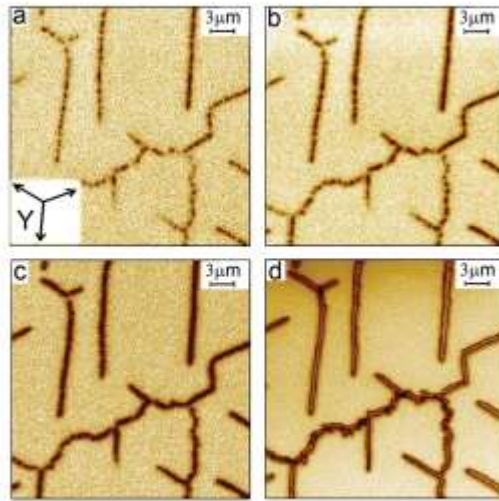


FIG. 5. (Color online) The main stages of the nanodomain structure formation during electric field poling of non-through domains in CLN with the Z^+ surface modified by Ar ion implantation; the images were obtained via Raman confocal microscopy. (a) Nucleation (depth = 34 μm). (b) Sideways growth (depth = 29 μm). (c) Merging (depth = 19 μm). (d) Widening (at the Z^+ surface).

The first stage—"nucleation"—represents 1D growth of domain chains ("elongation"), and this has occurred with the formation of a trunk consisting of isolated nanodomains [Fig. 5(a)].

The second stage—"sideways growth"—represents 2D sideways growth of arisen isolated nanodomains [Fig. 5(b)].

The third stage—"merging"—represents the coalescence of growing nanodomains and has occurred with the formation of a solid connected structure of narrow domains [Fig. 5(c)].

The fourth stage—"widening"—represents 1D sideways growth of the formed narrow domains [Fig. 5(d)].

It is interesting to point out that according to our results, the 1D growth of the nanodomain chains (elongation) is almost complete at the end of the first stage, and the domain structure framework is completely formed. This is confirmed experimentally by the fact that the total length of the domain structure remains constant during the following stages.

Two geometrical transitions accompanied by changes of the growth geometry ("geometrical catastrophes")²⁴ were revealed during the formation of the domain structure. First, the 1D \rightarrow 2D transition occurs at the end of the nucleation stage, when 1D growth of nanodomain chains turns into 2D growth of isolated nanodomains. Second, the 2D \rightarrow 1D transition occurs at the end of the merging stage, when 2D growth of isolated nanodomains turns into 1D growth of solid narrow domains.

V. FORMATION OF NANODOMAIN LATTICE IN CLT AFTER PULSED INFRARED LASER IRRADIATION

The formation of the nanodomain structures after irradiation by pulsed IR laser was studied in CLT. Polarization reversal occurs during cooling after pulse heating under the

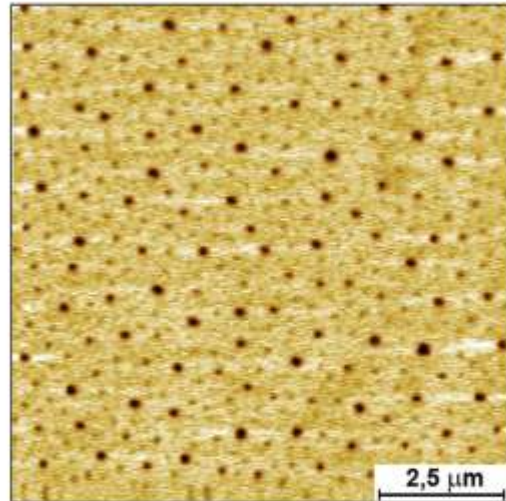


FIG. 6. (Color online) PFM image of isolated nanodomains formed at the irradiated surface after the irradiation of CLT by pulsed IR laser.

action of a pyroelectric field, without any application of an external electric field.²⁵

After single pulse irradiation with an energy density of about 40 J/cm², a self-assembled ensemble of isolated nanodomains appears at the Z^+ surface in the irradiated area of about 1 mm². A PFM image of the irradiated area demonstrates the nanodomains of different sizes with an average density of about 5 μm^{-2} (Fig. 6).

The developed method for nanodomain visualization in the bulk of CLN crystals via analysis of the Raman confocal microscopy data has been adopted by us for CLT. Typical images of the nanodomain structures observed at different depths in CLT are presented in Fig. 7. The analysis of the images, described in the previous section, allowed us to reconstruct the temporal sequence of the isolated nanodomain appearance at the irradiated polar surface.

In the beginning of the switching process, the rhombohedral lattice of isolated nanodomains with a period of about (1800 \pm 200) nm appears [Fig. 7(a)]. Later, the appearance of the nanodomains of the second generation leads to the effect of "spatial frequency doubling" [Fig. 7(b)]. These nanodomains are equally spaced from the first generation ones. Thus, the new lattice with a half period [about (900 \pm 200) nm] appears gradually.

VI. DISCUSSION

The formation of the two types of discrete domain structures—a nanodomain lattice in CLT and nanodomain chains in CLN—in the beginning of the switching process can be understood by taking into account the peculiarities of the local field distribution in the vicinity of an ensemble of needle-like nanodomains with charged walls. The evaluation of the spatial distribution of the electric field shows essential differences close to the needle-like nanodomain and far from it.

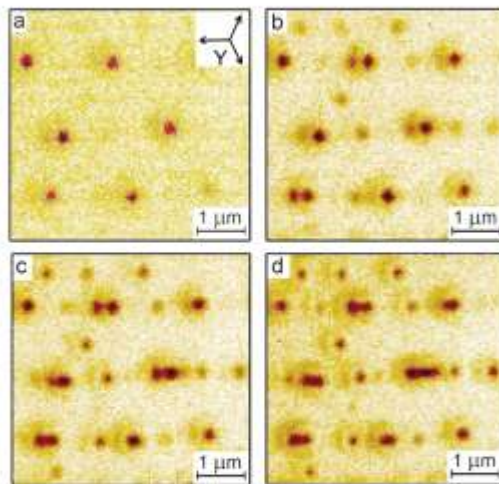


FIG. 7. (Color online) Visualization of the final static nanodomain structure obtained in CLT after pulse IR laser irradiation via Raman confocal microscopy at the different depths: (a) 12.5 μm , (b) 8.4 μm , (c) 4.2 μm , and (d) at the surface.

In the case of the screening retardation when the nucleation at the wall is suppressed, such behavior favors nucleation at short distance in front of the wall ("correlated nucleation").^{6,7} The formation of the ensembles of isolated nanodomains ("discrete switching") is observed in such highly non-equilibrium switching conditions.^{6,7,20} It has been shown that this effect leads to the arising of the oriented quasi-periodic chains (arrays) of nanodomains as a result of pulse laser irradiation in CLN.^{21,23,25}

The field produced by the charge walls far from the needle-like domain suppresses the nucleation and hinders the sideways growth of individual domains.^{6,7} This effect leads to the formation of quasi-regular nanodomain lattices.

It is interesting to note that according to our results, the two observed geometrically different nanodomain structures—rays and lattices—are both formed as a result of discrete switching through the arising of correlated ensembles of isolated nanodomains.

The high resolution images obtained via PFM provide information about the final stage of the domain structure evolution at the polar surface only (Fig. 2). The important information about the stages of the domain structure formation is unavailable. In contrast, the proposed method based on the analysis of the images obtained via Raman confocal microscopy at different depths allows us to extract the peculiarities of the domain structure evolution from the beginning to the end in LN and LT in various switching conditions (Figs. 5 and 7). As the earlier stages of the domain structure formation determine the main geometrical parameters of the created domain pattern, the application of this method is crucial for micro- and nanodomain engineering.^{1,2}

It has been shown that the effect of correlated nucleation is typical for polarization reversal in highly non-equilibrium switching conditions and has been observed also in LN after

pulsed laser irradiation.^{21,23,25} The field maximum at a distance of about the length of an isolated needle-like domain has been found experimentally and through computer simulation.^{2,26} The effect of the correlated nucleation is proposed to be the key mechanism for the observed formation of the nanodomain chains.

VII. CONCLUSIONS

Piezoelectric force microscopy and Raman confocal microscopy have been used to study the nanodomain structures in LN and LT crystals. The high-resolution nanodomain images observed at the surface using PFM were supplemented by the domain images at different depths in the crystal bulk obtained via Raman confocal microscopy. It has been shown experimentally that the nanodomain images obtained at different depths in the bulk correspond to domain images at the polar surface obtained at different moments. Such a correlation allows us to reconstruct the main stages of a non-through nanodomain structure evolution at the polar surface.

Using the proposed method, we have separated four consecutive stages—nucleation, sideways growth, merging, and widening—and have revealed two geometrical catastrophes accompanied by changes of the domain growth geometry in LN with a surface layer modified by Ar implantation.

The spatial frequency doubling effect was revealed during the formation of the self-assembled nanodomain structure in CLT after pulse irradiation by infrared laser.

According to our results, the geometrically different nanodomain structures observed in CLT and CLN are both formed as a result of discrete switching through the arising of correlated ensembles of isolated nanodomains.

The unique information about the formation of the nanodomain structures obtained from Raman confocal images is very important for nanodomain engineering and domain wall engineering. This knowledge promises to improve the quality of submicron periodic domain structures for nonlinear-optical devices. The periodical structures in LN and LT produced with nanoscale precision allow one to realize quasi-phase matching, which is an attractive technique for compensating phase velocity dispersion in frequency conversion.

ACKNOWLEDGMENTS

The research was made possible in part by RFBR (Grants 10-02-96042-r-Ural-a, 10-02-00627-a, and 11-02-91066-CNRS-a), by the Ministry of Education and Science: Contract 16.552.11.7020 and the Program "Scientific and scientific-pedagogical personnel of innovative Russia 2009–2013" (Contracts P870, P1262, 14.740.11.0478, and 16.740.11.0585).

¹V. Ya. Shur, in *Handbook of Advanced Dielectric, Piezoelectric and Ferroelectric Materials: Synthesis, Properties and Applications*, edited by Z.-G. Ye (Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, England, 2008), pp. 622–669.

²V. Ya. Shur, *Ferroelectrics* **399**, 97 (2010).

³R. L. Byer, *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.* **6**, 549 (1997).

⁴D. S. Hum and M. M. Fejer, *C. R. Phys.* **8**, 180 (2007).

⁵J. A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing, and P. S. Pershan, *Phys. Rev.* **127**, 1918 (1962).

⁶V. Ya. Shur, *J. Mater. Sci.* **41**, 199 (2006).

⁷V. Ya. Shur, A. L. Ginzerman, and E. L. Rumyantsev, *Ferroelectrics* **111**, 123 (1990).

- ⁸W. J. Merz, *Phys. Rev.* **95**, 690 (1954).
- ⁹V. Ya. Shur and E. L. Ramiyants, *Ferroelectrics* **151**, 171 (1994).
- ¹⁰N. Ohnishi and T. Iizuka, *J. Appl. Phys.* **46**, 1063 (1975).
- ¹¹V. Ya. Shur, A. I. Lobov, A. G. Shur, S. Kitamura, Y. Nomura, K. Terabe, X. Y. Liu, and K. Kitamura, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 022905 (2005).
- ¹²A. Gruverman and S. V. Kalinin, *J. Mater. Sci.* **41**, 107 (2006).
- ¹³B. J. Rodriguez, R. J. Nemanich, A. Kingon, A. Gruverman, S. V. Kalinin, K. Terabe, X. Y. Liu, and K. Kitamura, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 012906 (2005).
- ¹⁴R. C. Miller and A. Savage, *Phys. Rev. Lett.* **2**, 294 (1959).
- ¹⁵R. Hammouch, M. D. Fontana, P. Bourson, and V. Ya. Shur, *Appl. Phys. A* **91**, 65 (2008).
- ¹⁶P. S. Zelenovskiy, M. D. Fontana, V. Ya. Shur, P. Bourson, and D. K. Kuznetsov, *Appl. Phys. A* **99**, 741 (2010).
- ¹⁷V. Ya. Shur, E. I. Shishkin, E. V. Nikolaeva, M. S. Nebogatikov, D. O. Alikin, P. S. Zelenovskiy, M. F. Samatova, and M. A. Dolbilov, *Ferroelectrics* **398**, 91 (2010).
- ¹⁸P. Capek, G. Stone, V. Dieml, C. Althaus, and V. Gopalan, *Phys. Status Solidi* **4**, 830 (2007).
- ¹⁹V. Ya. Shur, E. L. Ramiyants, E. V. Nikolaeva, E. I. Shishkin, D. V. Fursov, R. G. Batchko, L. A. Eyres, M. M. Fejer, R. L. Byer, and J. Sindel, *Ferroelectrics* **253**, 105 (2001).
- ²⁰V. Ya. Shur, D. K. Kuznetsov, A. I. Lobov, E. V. Nikolaeva, M. A. Dolbilov, A. N. Orlov, and V. V. Osipov, *Ferroelectrics* **341**, 85 (2006).
- ²¹V. Ya. Shur, E. L. Ramiyants, E. V. Nikolaeva, E. I. Shishkin, D. V. Fursov, R. G. Batchko, L. A. Eyres, M. M. Fejer, and R. L. Byer, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 143 (2000).
- ²²D. O. Alikin, E. I. Shishkin, E. V. Nikolaeva, V. Ya. Shur, M. F. Samatova, A. V. Ievlev, M. S. Nebogatikov, and N. V. Gavrilov, *Ferroelectrics* **399**, 35 (2010).
- ²³V. Ya. Shur, D. K. Kuznetsov, E. A. Mingaliev, E. M. Yakunina, A. I. Lobov, and A. V. Ievlev, In Situ Investigation Of Formation Of Self-Assembled Nanodomain Structure In Lithium Niobate After Pulse Laser Irradiation, *Appl. Phys. Lett.* (submitted).
- ²⁴V. Ya. Shur, E. L. Ramiyants, and S. D. Makarov, *J. Appl. Phys.* **84**, 445 (1998).
- ²⁵D. K. Kuznetsov, V. Ya. Shur, E. A. Mingaliev, S. A. Negashiev, A. I. Lobov, E. L. Ramiyants, and P. A. Novikov, *Ferroelectrics* **398**, 49 (2010).

5.2 Тезисы докладов на научных конференциях

Список тезисов, представленных на научные конференции по результатам исследований 4 этапов:

1. P. Zelenovskiy, V. Shur, M. Nebogatikov, D. Alikin, P. Bourson, M. Fontana, Investigation of Neutral and Charged Domain Walls in Lithium Niobate by Micro-Raman Spectroscopy, Abstracts of 8th Symposium Confocal Raman Imaging, Ulm, Germany, October 5-6, 2011, p. 129.
2. V.I. Pryakhina, V.Ya. Shur, S.A. Negashev, D.O. Alikin, D.K. Kuznetsov, P.S. Zelenovskiy, Study of the Domain Structure in the $\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$ Single Crystals modified by Plasma-Source Ion Bombardment, Abstracts of Joint 21st International Symposium on Applications of Ferroelectrics, 11th European Conference on the Applications of Polar Dielectrics and 4th International Symposium Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials (ISAF ECAPD PFM 2012), Aveiro, Portugal, July 9-13, 2012, p.62.
3. P.S. Zelenovskiy, V.A. Shikhova, V.Ya. Shur, L.I. Ivleva, J. Dec, Visualization of Domain Structures in Strontium Barium Niobate Single Crystals by Raman Confocal Microscopy, Abstracts of Joint 21st International Symposium on Applications of Ferroelectrics, 11th European Conference on the Applications of Polar Dielectrics and 4th International Symposium Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials (ISAF ECAPD PFM 2012), Aveiro, Portugal, July 9-13, 2012, p.356.
4. V.A. Shikhova, V.Ya. Shur, P.S. Zelenovskiy, A.V. Ievlev, M.M. Neradovskiy, D.V. Pelegov, M.V. Novozhilova, L.I. Ivleva, J. Dec, Formation of Nanodomain Structures during Polarization Reversal in Strontium-Barium Niobate Single Crystals, Abstracts of Joint 21st International Symposium on Applications of Ferroelectrics, 11th European Conference on the Applications of Polar Dielectrics and 4th International Symposium

- Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials (ISAF ECAPD PFM 2012), Aveiro, Portugal, July 9-13, 2012, p.473.
5. V.A. Shikhova, V.Ya. Shur, P.S. Zelenovskiy, A.V. Ievlev, D.V. Pelegov, M.M. Neradovskiy, M.V. Novozhilova, L.I. Ivleva, J. Dec, H. Zeng, Nanodomain structure formation in strontium-barium niobate single crystals, Abstracts of Joint International Symposium 11th International Symposium on Ferroic Domains and Micro- to Nanoscopic Structures and 11th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity, Ekaterinburg, Russia, August 20-24, 2012, p.89.
 6. P.S. Zelenovskiy, V.Ya. Shur, M.D. Fontana, P. Bourson, D.K. Kuznetsov, V.A. Shikhova, M.M. Neradovskiy, T.A. Khazamov, Investigation of Raman Spectra in the Vicinity of Domain Walls in Several Ferroelectric Crystals, Abstracts of Joint International Symposium 11th International Symposium on Ferroic Domains and Micro- to Nanoscopic Structures and 11th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity, Ekaterinburg, Russia, August 20-24, 2012, p.104.
 7. M.A. Dolbilov, V.Ya. Shur, E.V. Shishkina, D.O. Alikin, P.S. Zelenovskiy, E.S. Angudovich, A.D. Ushakov, E. Quillier, P. Baldi, M.P. De Micheli, Nano-domain structure in lithium niobate modified by proton exchange, Abstracts of Joint International Symposium 11th International Symposium on Ferroic Domains and Micro- to Nanoscopic Structures and 11th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity, Ekaterinburg, Russia, August 20-24, 2012, p.135.
 8. P.S. Zelenovskiy, T.A. Khazamov, M.M. Neradovskiy, V.Ya. Shur, Visualization of *a*-domains in barium titanate single crystals by Raman confocal microscopy, Abstracts of Joint International Symposium 11th International Symposium on Ferroic Domains and Micro- to Nanoscopic Structures and 11th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity, Ekaterinburg, Russia, August 20-24, 2012, p.261.

9. P. Zelenovskiy, V. Shur, D. Alikin, D. Kuznetsov, M. Kosobokov, M. Dolbilov, Visualization of nanodomain ensembles in the bulk of lithium niobate and lithium tantalate single crystals by Raman confocal microscopy, Abstracts of 1st International Conference on Enhanced Spectroscopy, Porquerolles Island, France, October 3-5, 2012 (submitted).

Копии тезисов докладов прилагаются.

8th Symposium

Confocal Raman Imaging

The full spectrum of cutting-edge
applications and techniques

05. - 06. October 2011 – Ulm, Germany



Versatility

Speed



Investigation of Neutral and Charged Domain Walls in Lithium Niobate by Micro-Raman Spectroscopy

Pavel Zelenovskiy¹, Vladimir Shur¹, Maxim Nebogatikov¹, Denis Alikin¹,
Patrice Bourson², Marc Fontana²

¹*Ferroelectric Laboratory, Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia*

²*Laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes, University of Metz and Supelec, Metz, France*

Lithium niobate LiNbO_3 (LN) is widely used in different technical applications due to its excellent optical, electric, electro-optical, acousto-optical, and electro-mechanical properties. Creation of the stable periodical domain structures can effectively extend the area of application of LN crystals. Recently the successive attempts to produce the tailored periodic and quasi-regular submicron and even nanoscale domain structures have been made [1,2]. Investigation of domain structure formation taking into account the influence of screening processes is an important challenge for basic research and for applied developments as well.

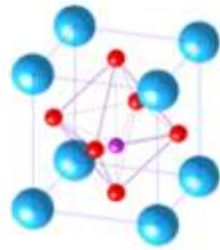
Application of the Micro-Raman spectroscopy to study of the neutral and charged domain walls created in LN at different experimental conditions provides new information about the action of the screening processes. The investigated neutral domain walls were produced by electrical poling in congruent and MgO-doped (5%) PPLN, whereas the charged domain walls were appeared as a result of pulse IR and UV laser irradiation of congruent LN.

The electric field in the vicinity of the domain wall induces the mechanical stresses which in turn change the vibration modes in the crystal detected as the frequency shift of appropriate Raman lines. The local changes of intensity and frequency shift of three Raman lines were observed in the vicinity of the domain walls [3]. The influence of the bulk screening of depolarization field on these parameters has been observed in congruent and MgO-doped LN. The acceleration of bulk screening in LN by increasing of bulk conductivity by MgO doping and by UV laser irradiation lead to disappearance of Raman lines changes confirms the supposed role of electric field in changes of the Raman spectrum.

The research was made possible in part by RFBR (Grants 10-02-96042-r-Ural-a, 10-02-00627-a, and 11-02- 91066-CNRS-a), by the Ministry of Education and Science: (Contract 16.552.11.7020) and the Program "Scientific and scientific-pedagogical personnel of innovative Russia 2009-2013" (Contracts P870, P1262, 14.740.11.0478, and 16.740.11.0585).

References:

- [1] V.Ya. Shur, in "Handbook of Advanced Dielectric, Piezoelectric and Ferroelectric Materials. Synthesis, Properties and Applications" pp.622-669 (Woodhead Publishing Ltd, 2008).
- [2] D.K. Kuznetsov, V.Ya. Shur, S.A. Negashev, A.I. Lobov, D.V. Pelegov, E.I. Shishkin, P.S. Zelenovskiy, et al, *Ferroelectrics*, 373, 133 (2008).
- [3] P.S. Zelenovskiy, M. Fontana, V. Shur, P. Bourson, D. Kuznetsov, *Appl. Phys. A*, 99, 741 (2010).



ISAF ECAPD PFM 2012
Aveiro, Portugal

**21st International Symposium on Applications of
Ferroelectrics**

**11th European Conference on Applications of Polar
Dielectrics**

**4th Conference Piezoresponse Force Microscopy
and Nanoscale Phenomena in Polar Materials**



universidade de aveiro



IEEE ULTRASONICS, FERROELECTRICS,
AND FREQUENCY CONTROL SOCIETY



STUDY OF THE DOMAIN STRUCTURE IN THE $\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$ SINGLE CRYSTALS MODIFIED BY PLASMA-SOURCE ION BOMBARDMENT

V.I. Pryakhina, V.Ya. Shur, S.A. Negashev, D.O. Alkin,
D.K. Kuznetsov, P.S. Zelenovskiy

Ferroelectric Laboratory, Ural Federal University, 51 Lenin Ave., 620000, Ekaterinburg, Russia

e-mail: victoria.pryakhina@labfer.usu.ru

We have studied the features of the domain structure kinetics in MgO doped lithium niobate LiNbO_3 (LN) single crystals modified by plasma-source ion bombardment. It was demonstrated that the known effect of the ion bombardment on the electrical and optical properties of the lithium niobate crystals drastically change the domain structure evolution in electric field [1].

The studied samples represent Z-cut 1 mm thick LN plates doped by 5% of MgO . Z+ polar surfaces have been uniformly treated by the plasma-source Ar^+ ion bombardment with energies ranged from 1 to 5 keV. The surface conductivity was measured by two-probe method. Dependence of the conductivity and optical absorption on the depth (distance from the polar surface) has been measured using repeated removal of the surface layer by polishing. It was shown that the ion bombardment leads to spatially nonuniform increase of the conductivity in the layer with thickness from 100 μm to 1 mm with maximal value ranged from 10^{-6} to 10^{-3} S depending on the ion energy.

The domain structure evolution and switching current have been recorded during polarization reversal under electric field application by liquid electrodes. The static domain structure in the bulk has been visualized by optical microscopy and Raman confocal microscopy [2]. The obtained essential decrease of the threshold field from 6 kV/mm up to 100 V/mm has been attributed to change of the depolarization field bulk screening mechanism which leads to facilitation of the domain switching under the action of the residual depolarization field. Domain structure evolution represents formation of the submicron period domain structure with charged walls (Fig. 1). The effect is caused by existence of the non-switched layer with high conductivity.

[1] E. Schreck, K. Dransfeld, *Appl. Phys. A. Solids and Surfaces* **44**, 265, 1987.

[2] V.Ya. Shur, P.S. Zelenovskiy, M.S. Nebogatikov, D.O. Alkin, M.F. Sarmanova, A.V. Ilevlev, E.A. Mingaliev, D.K. Kuznetsov, *J. Appl. Phys.* **110**, 052013, 2011.

The research was made possible in part by RFBR (Grants 10-02-96042-r-Ural-a, 10-02-00627-a, 11-02-91066-CNRS-a), by Ministry of Education and Science (Contracts P1262, 16.740.11.0585 and 16.552 11 7020), by OPTEC LLC.

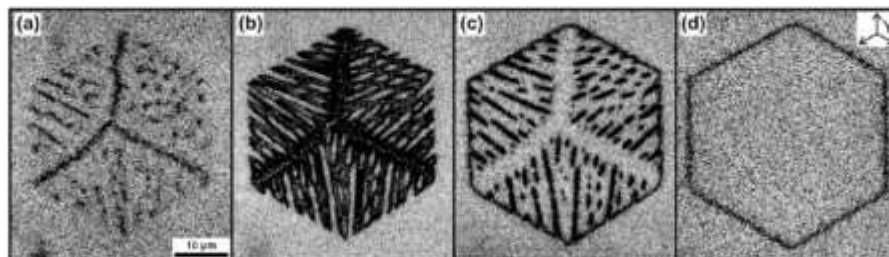


Figure 1. Raman confocal microscopy images of the domain obtained at the different depth from modified Z+ surface: a) 12 μm ; b) 24 μm ; c) 48 μm ; d) 60 μm .



**VISUALIZATION OF DOMAIN STRUCTURES IN STRONTIUM BARIUM NIOBATE SINGLE CRYSTALS BY
RAMAN CONFOCAL MICROSCOPY**

P.S. Zelenovskiy¹, V.A. Shikhova¹, V.Ya. Shur¹, L.I. Ivleva² and J. Dec³

¹Ferroelectric Laboratory, Ural Federal University, 51 Lenin Ave., Ekaterinburg, Russia

²General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, 38 Vavilov Str., Moscow, Russia

³Institute of Materials Science, University of Silesia, 4 Uniwersytecka Str., Katowice, Poland

e-mail: zelenovskiy@labfer.usu.ru

Raman spectroscopy is an established technique for studying the vibrational properties of crystals. As far as the vibrational modes in crystals are very sensitive to small structural disturbances Raman spectrum changes in the vicinity of the domain walls [1]. This effect was earlier successfully used for visualization of the domain walls in micro- and nanodomain structures in lithium niobate (LN) and lithium tantalate (LT) single crystals by Raman confocal microscopy (RCM) [2].

In the present work we adopted RCM for observation of domains appeared in barium strontium niobate ($\text{Sr}_{0.51}\text{Ba}_{0.49}\text{Nb}_2\text{O}_6$, SBN) single crystals after partial polarization reversal. The method of domain structure investigation by RCM consists in spectra recording in points at the sample surface or at given depth. The conventional fitting procedure was used for determination of central frequency and integrated intensity of certain band in each point.

It was found, that the Raman band located around 592 cm^{-1} noticeably increases the frequency and integrated intensity in the vicinity of the domain walls. This band is related to total symmetric stretching vibrations of oxygen octahedra NbO_6^{2-} (A_{1g} mode) [3]. The same effect was observed in LN and LT for Raman lines corresponding to similar lattice vibrations [2]. Observed effects have been used for visualization of the domain structures in the bulk of SBN and can be used for investigation of the domain kinetics by analysis of the domain images at different depth [4].

The research was made possible in part by RFBR (Grants 10-02-00627-a, 11-02-91066-CNRS-a); by Ministry of Education and Science (Contracts 16.740.11.0585 and 16.552.11.7020), by OPTEC LLC.

[1] R. Mouras, M.D. Fontana, P. Bourson, et al. *J. Phys. Condens. Matter.* **12**, 5053 (2000).

[2] P.S. Zelenovskiy, V.Ya. Shur, D.K. Kuznetsov, et al. *Ferroelectrics* **398**, 34 (2010).

[3] D. Kasprowicz, A. Lapinski, T. Runka, et al. *J. Alloys Comp.* **478**, 30 (2009).

[4] V.Ya. Shur, P.S. Zelenovskiy, M.S. Nebogatikov et al., *J. Appl. Phys.* **110**, 052013 (2011).

FORMATION OF NANODOMAIN STRUCTURES DURING POLARIZATION REVERSAL IN STRONTIUM-BARIUM NIOBATE SINGLE CRYSTALS

V.A. Shikhova¹, V.Ya. Shur¹, P.S. Zelenovskiy¹, A.V. Ilevlev¹, M.M. Neradovskiy¹, D.V. Pelegov¹,
M.V. Novozhilova¹, L.I. Mleeva² and J. Dec³

¹Ferroelectric Laboratory, Ural Federal University, 51 Lenin Ave., Ekaterinburg, Russia

²General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, 38 Vavilov Str., Moscow, Russia

and

³Institute of Materials Science, University of Silesia, 4 Uniwersytecka Str., Katowice, Poland

e-mail: vera.shikhova@labfer.usu.ru

The formation of nanodomains and evolution micro-domain structures were studied during polarization reversal in the single crystals of relaxor ferroelectric $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN).

The kinetics of micro-domains was *in situ* studied by recording of the sequence of instantaneous domain images using polarizing optical microscopy. The static nanodomain structures were visualized with high spatial resolution by piezoresponse force microscopy (PFM). The recently developed nondestructive method – Raman confocal microscopy (RCM) was applied for visualization of the domain structures in the bulk.

Three variants of nanodomain structure formation were demonstrated in SBN single crystals: 1) discrete switching, 2) incomplete merging, and 3) backswitching. It was shown that application of the rectangular electric field pulses led to appearance, growth and merging of micron-size square-shaped domains. The domain shape became irregular in high fields.

Nanodomain chains - Formation of the chains of isolated needle-like nanodomains along the domain walls have been revealed by PFM. The obtained effect of discrete switching was attributed to inefficient screening of depolarization field.

Residual nanodomains - It was found that incomplete merging of the growing micro-domains resulted in formation of the residual nanodomains along the line of domain contact. RCM method allowed to measure the depth of the shallow domain structure. This effect is caused by electrostatic interaction between approached isolated nanodomains with charged domain walls.

Backswitched nanodomains - The shallow nanodomain structures appeared in the surface layer (about 20 μm depth) of the freshly switched domains after fast switch-off of the external field as a result of spontaneous backswitching under the action of depolarization field.

It is necessary to point out that obtained formation of the nanodomain structures is similar to domain kinetics in the crystals of lithium niobate and lithium tantalate family.

The research was made possible in part by RFBR (Grants 10-02-00627-a, 11-02-91066-CNRS-a); by Ministry of Education and Science (Contracts 16.740.11.0585 and 16.552.11.7020), by OPTEC LLC.



**Ural Federal
University**

named after the first President
of Russia B.N.Yeltsin

Institute of Natural Sciences

ABSTRACT BOOK

Joint International Symposium

**11th International Symposium on
Ferroic Domains and Micro- to
Nanoscopic Structures**

**11th Russia/CIS/Baltic/Japan
Symposium on Ferroelectricity**

August 20 – 24, 2012

Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia



Nanodomain structure formation in strontium-barium niobate single crystals

V.A. Shikhova¹, V.Ya. Shur¹, P.S. Zelenovskiy¹, A.V. Ievlev¹, D.V. Pelegov¹,
M.M. Neradovskiy¹, M.V. Novozhilova¹, L.I. Ivleva², J. Dec³, H. Zeng⁴

¹*Ferroelectric Laboratory, Ural Federal University, 620000, Ekaterinburg, Russia*
E-mail: vera.shikhova@labfer.usu.ru

²*General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, 119991, Moscow, Russia*

³*Institute of Materials Science, University of Silesia, 40-407, Katowice, Poland*

⁴*Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, 200050, Shanghai, China*

The micro- and nanodomain structures evolution was investigated during polarization reversal in relaxor $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ single crystals (SBN). The kinetics of micro-domains was studied by recording of the sequence of instantaneous domain images using polarizing optical microscopy. The static nanodomain structures were visualized with high spatial resolution by piezoresponse force microscopy. The nondestructive method – Raman confocal microscopy was applied for visualization of the domain structures in the bulk.

It was shown that application of the rectangular electric field pulses to SBN crystal in single domain state led to appearance, growth and merging of micro-domains. Formation of four types of nanodomain structures has been revealed.

1) **Discrete switching** - formation of the chains of isolated needle-like nanodomains along the domain walls. The obtained effect has been attributed to ineffective screening of the depolarization field.

2) **Incomplete merging** of the growing micro-domains resulted in formation of the chains of residual nanodomains along the line of domain contact. This effect is caused by electrostatic interaction between approached nanodomains with charged domain walls.

3) **Backswitching** effect represents appearance of the self-assembled nanodomain structures in the surface layer of the freshly switched domains after fast switch-off of external field under the action of depolarization field.

4) **Nanodomain ensembles** formed during polarization reversal both in the vicinity of the electrode boundary and in SBN crystals after thermal polarization.

It was pointed out that formation of the nanodomain structures is similar to domain kinetics in the crystals of lithium niobate and lithium tantalate family.

The equipment of the UCSU "Modern Nanotechnology", UrFU has been used. The research was made possible in part by RFBR (Grants 10-02-96042-r-Ural-a, 10-02-00627-a, 11-02-91066-CNRS-a); by Ministry of Education and Science (Contracts 16.740.11.0585 and 16.552.11.7020), by OPTEC LLC and UrFU development program (Grants №2.1.1.1/9, /45).

Investigation of Raman spectra in the vicinity of domain walls in several ferroelectric crystals

P.S. Zelenovskiy¹, V.Ya. Shur¹, M.D. Fontana², P. Bourson², D.K. Kuznetsov¹, V.A. Shikhova¹, M.M. Neradovskiy¹, T.A. Khazamov¹

¹*Ferroelectric Laboratory, Institute of Natural Sciences, Ural Federal University, 620000, Ekaterinburg, Russia
E-mail: zelenovskiy@iabfer.usu.ru*

²*Laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes, University of Metz and Supélec, 2 rue E. Belin, 57070 Metz, France*

In the present work we summarize results of our investigations of domain structures in lithium niobate (LiNbO_3 , LN), lithium tantalate (LiTaO_3 , LT), barium-strontium niobate ($\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$, SBN) and barium titanate (BaTiO_3 , BT) single crystals by Raman confocal microscopy (RCM).

In LN and LT crystals strong frequency shift, change of the intensity and broadening of $E(\text{TO}_1)$, $E(\text{TO}_8)$ and $A_1(\text{LO}_4)$ spectral lines were observed in the vicinity of the charged domain walls [1].

The similar effects were found recently in SBN crystals. Vibrational mode A_{1g} noticeably increases frequency and integrated intensity in the vicinity of the domain walls. This band is related to totally symmetric stretching vibrations of oxygen octahedra NbO_6^{7-} that coincides with the origin of $E(\text{TO}_8)$ and $A_1(\text{LO}_4)$ lines in LN and LT [2].

Recently, we adopted the RCM for visualization of a -domains in BT single crystals. We found that Raman band $A_1(\text{TO}_3)$ periodically changes the frequency and integrated intensity coincides with the period of a -domains measured by piezoresponse force and optical microscopies.

All these effects were applied successfully for visualization of the micro- and nano-domain ensembles both at the surface and in the bulk. Analysis of the domain images at different depth has been used for investigation of the domain kinetics [3].

The equipment of the Ural Center for Shared Use "Modern Nanotechnology", Institute of Natural Sciences, Ural Federal University has been used. The research was made possible in part by RFBR (Grants 10-02-96042-r-Ural-a, 10-02-00627-a, 11-02-91066-CNRS-a); by Ministry of Education and Science (Contracts 16.740.11.0585, 16.552.11.7020 and P1262), by OPTEC LLC and in terms of Ural Federal University development program with the financial support of young scientists.

1. P.S. Zelenovskiy, M.D. Fontana, V.Ya. Shur, et al. *Appl. Phys. A* **99**, 741 (2010).
2. D. Kasprowicz, A. Lapinski, T. Runka, et al. *J. Alloys Comp.* **478**, 30 (2009).
3. V.Ya. Shur, P.S. Zelenovskiy, M.S. Nebogatikov et al. *J. Appl. Phys.* **110**, 052013 (2011).

Nano-domain structure in lithium niobate modified by proton exchange

M.A. Dolbilov¹, V.Ya. Shur¹, E.V. Shishkina¹, D.O. Alikin¹, P.S. Zelenovskiy¹,
E.S. Angudovich¹, A.D. Ushakov¹, E. Quillier², P. Baldi², M.P. De Micheli²

¹Ferroelectric Laboratory, Ural Federal University, 620000, Ekaterinburg, Russia
E-mail: mikhail.dolbilov@labfer.usu.ru, http://labfer.usu.ru

²Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, Université de Nice Sophia-Antipolis,
06108 Nice Cedex 2, France

The nanodomain structures were investigated during sideways domain wall motion in congruent lithium niobate LiNbO_3 single crystals modified by proton exchange (CLN-PE). PE method is a well-developed technique which can produce the surface layers with step profile of spontaneous polarization and refractive index [1]. The formation and evolution of the nanodomain structures in wide field range was studied in CLN-PE 0.5-mm-thick wafers with different thickness of PE layers. The static domain structure was visualized by piezoresponse force microscopy and Raman confocal microscopy (RCM) [2].

The abnormal domain kinetics with domain shape instability and smooth wall motion were observed in CLN-PE in contrast to CLN [3]. The main stages of the structure evolution in front of the moving wall have been revealed by analysis of RCM images (Fig. 1): 1) appearance of submicron local domain wall perturbation leading to growth of isolated fingers and lack of wall stability (Fig. 1a), 2) formation of the regular structure of finger oriented along Y crystal direction (Fig. 1b), 3) growth of nanodomain chains at the ends of elongating fingers (Fig. 1c), 4) formation of long nanodomain rays – “streamers” (Fig. 1d).

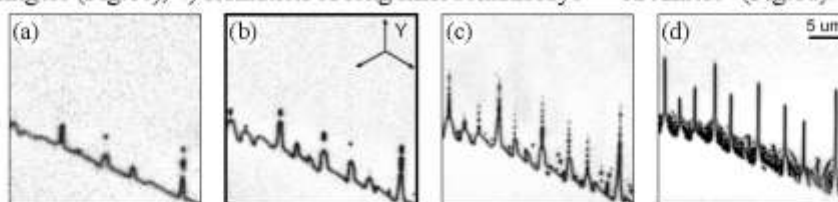


Figure 1. Formation of nanodomain structure. RCM images obtained at different depth.

Ineffective external screening due to artificial dielectric layer increases the residual depolarization field [4] thus induces the nucleation of nanodomains in front of the moving domain wall.

The equipment of the UCSU “Modern Nanotechnology”, Institute of Natural Sciences, UrFU has been used. The research was made possible in part by RFBR (Grants 10-02-00627-a, 11-02-91066-CNRS-a); by Ministry of Education and Science (Contracts 16.740.11.0585 and 16.552.11.7020), UrFU development program (Grants №2.1.1.1/8, /9, /33).

1. M.P. De Micheli, *Ferroelectrics* **340**, 49 (2006).
2. V.Ya. Shur, P.S. Zelenovskiy, et al, *J. Appl. Phys.* **110**, 052103 (2011).
3. M.A. Dolbilov, V.Ya. Shur, et al, *Ferroelectrics* **374**, 14 (2008).
4. V.Ya. Shur, *Journal of Materials Science* **41**, 199 (2006).

Visualization of a -domains in barium titanate single crystals by Raman confocal microscopy

P.S. Zelenovskiy, T.A. Khazamov, M.M. Neradovskiy, V.Ya. Shur

*Ferroelectric Laboratory, Institute of Natural Sciences, Ural Federal University,
620000, Ekaterinburg, Russia
E-mail: zelenovskiy@iabfer.usu.ru*

Raman spectroscopy is an established technique for studying the vibrational properties of crystals. As far as the vibrational modes in crystals are very sensitive to small structural disturbances Raman spectrum changes in the vicinity of the domain walls [1]. This effect was earlier successfully used for visualization of the domain walls in micro- and nanodomain structures in lithium niobate (LN) and lithium tantalate (LT) single crystals by Raman confocal microscopy (RCM) [2].

In the present work we adopted RCM for observation of a -domains existed in barium titanate (BaTiO_3 , BT) single crystals. The method of domain structure investigation by RCM consists in spectra recording in points at the sample surface. The conventional fitting procedure was used for revealing of central frequency and integrated intensity of the certain band in each point.

It was found, that the Raman band $A_1(\text{TO}_3)$ located around 513 cm^{-1} periodically changes the frequency and integrated intensity. Visualization of the same area of the sample by piezoresponse force and optical microscopy revealed regular domain structure consisted in strip a -domains with average period coincides with the period of $A_1(\text{TO}_3)$ band changes.

Observed effects have been used for visualization of the domain structure of BT and actually can be used for investigation of the domain kinetics by analysis of the domain images at different depth [3].

The equipment of the Ural Center for Shared Use "Modern Nanotechnology", Institute of Natural Sciences, Ural Federal University has been used. The research was made possible in part by RFBR (Grants 10-02-96042-r-Ural-a, 10-02-00627-a, 11-02-91066-CNRS-a); by Ministry of Education and Science (Contracts 16.740.11.0585, 16.552.11.7020 and P1262), by OPTEC LLC and in terms of Ural Federal University development program with the financial support of young scientists.

1. R. Mouras, M.D. Fontana, P. Bourson, et al. J. Phys. Condens. Matter. 12, 5053 (2000).
2. P.S. Zelenovskiy, V.Ya. Shur, D.K. Kuznetsov, et al, Ferroelectrics 398, 34 (2010).
3. V.Ya. Shur, P.S. Zelenovskiy, M.S. Nebogatikov et al., J. Appl. Phys. 110, 052013 (2011).

6 ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При выполнении четвертого этапа работы были получены следующие основные результаты:

1. Проведены исследования влияния электрического поля на спектры комбинационного рассеяния монокристаллов семейства ниобата лития.

2. Показано, что однородное пьезоэлектрическое поле приводит к заметному смещению частот исследуемых спектральных линий в спектрах комбинационного рассеяния монокристаллов семейства ниобата лития.

3. Получены аналитические выражения, описывающие пространственное распределение компонент электрического поля вблизи полосовой заряженной доменной стенки.

4. Показано, что возможность визуализации методом СЛКМ-КР нанодоменных структур с шириной значительно меньшей, чем диаметр лазерного луча, обусловлена существованием широкой области распространения некомпенсированного электрического поля вблизи доменных стенок.

5. Показано, что эффект изменения частот исследуемых линий комбинационного рассеяния определяется X -компонентой электрического поля, поскольку Z -компонента значительно быстрее спадает с увеличением расстояния от доменной стенки.

6. Методом сканирующей электронной микроскопии проведены исследования электрических полей вблизи нейтральных доменных стенок в периодически поляризованном монокристалле ниобата лития.

7. Показано, что остаточное деполяризующее поле вблизи нейтральных доменных стенок существует не только вблизи поверхности, но и в объеме кристалла, а также заметно влияет на пространственное распределение инжектируемого заряда, перераспределяя его внутри доменных границ.

8. По результатам исследований четырех этапов: 1) опубликована 1 статья, 2) принята в печать 1 статья, 3) представлены 9 докладов на 4х международных конференциях.

Все поставленные задачи решены в полном объеме, что позволило достигнуть целей четвертого этапа проекта.

Результаты работы используются в учебном процессе для подготовки курсовых, дипломных и диссертационных работ студентами физического факультета, а также для модернизации спецкурсов «Физика сегнетоэлектриков», «Кинетика фазовых превращений» и «Кинетика доменной структуры сегнетоэлектриков» для студентов физического факультета.

7 СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Kitamura K., Furukawa Y., Lyi N., Progress in single crystal growth of LiNbO_3 using double crucible Czochralski method // *Ferroelectrics* - 1997.- V. 202.- P. 21-28.
2. Kitamura K., Yamamoto J., Iyi N., Kirnura S., Hayashi T., Stoichiometric LiNbO_3 single crystal growth by double crucible Czochralski method using automatic powder supply system // *J. Cryst. Growth* - 1997.- V. 116.- P. 327-332.
3. Шур В., Ахматханов А., Батурин И., Небогатиков М., Долбилов М., Комплексное исследование процессов объемного экранирования в монокристаллах семейства ниобата лития и танталата лития // *ФТТ* - 2010.- Т. 52.- С. 2004-2010.
4. Kuznetsov D., Shur V., Negashev S., Lobov A., Pelegov D., Shishkin E., Zelenovskiy P., Platonov V., Ivanov M., Osipov V., Formation of Nano-scale Domain Structures in Lithium Niobate Using High-Intensity Laser Irradiation // *Ferroelectrics* - 2008.- V. 373.- P. 133-138.
5. Mele E., Screening of a point charge by an anisotropic medium: Anamorphoses in the method of images // *Am. J. Phys.*- 2001.- V. 69.- P. 557-562.
6. Weis R., Gaylord T., Lithium niobate: Summary of physical properties and crystal structure // *Appl. Phys. A* - 1985.- V. 37.- P. 191-203.
7. Шишкин Е. И., Исследование формирования микро- и нанодоменных структур в электрическом поле в ниобате лития и танталате лития // Диссертация на соискание ученой степени к. физ.-мат. Наук – Екатеринбург: УрГУ, 2002. – 239с.